ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES
EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES à HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
Secrétaire de la Société.

AVEC LA COLLOBORATION DE

MM. **C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.**

TOME XXX.

HARLEM,
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1897.


SMITHSONIAN
LIBRARY

TABLE DES MATIÈRES.

PROGRAMME

DE LA

Société hollandaise des sciences à Harlem.

ANNÉE 1896.

La Société hollandaise des sciences a tenu le 16 mai 1896 sa cent-quarante-quatrième assemblée générale. Le Directeur-président, Jhr. J. W. M. SCHORER, dans son discours d'ouverture, rend hommage à la mémoire de M. A. J. ENSCHEDÉ, Directeur de la Société, de MM. D. BIERENS DE HAAN, A. C. OUDEMANS, W. G. BRILL et J. H. VAN DEN BROEK, membres nationaux, et des membres étrangers MM. T. H. HUXLEY, L. PASTEUR et H. E. BAILLON, dont la Société avait eu à déplorer la perte dans le cours de l'année écoulée. Il souhaite la bienvenue au Directeur P. N. VAN DOORNINCK et au membre A. BREDIUS, qui assistaient pour la première fois à la séance.

Les travaux de la Société ont été honorés d'une haute marque d'intérêt. S. A. R. le Grand duc de Saxe a exprimé le désir d'être attaché comme Directeur à la Société

La mort de M. BIERENS DE HAAN fut une grande perte surtout pour la Commission chargée de l'édition des oeuvres de Huygens. Sa tâche a été reprise par le Secrétaire de la Société La Commission jouit d'ailleurs de la collaboration de MM. E. W. MOES et K. O. MEINSMA à Amsterdam. Ce dernier s'est vu depuis quelque temps empêché par indisposition de veiller à sa part des travaux. La Commission espère cependant que M. MEINSMA pourra bientôt se remettre à la tâche.

Vingt feuilles d'impression du septième tome des *Œuvres complètes de Christiaan Huygens* sont tirées ; les huit suivantes sont sous presse.

La publication des *Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles* a subi des retards indépendamment de la volonté de la rédaction et du traducteur. Malgré qu'il y ait abondance de matière, quatre livraisons seulement ont paru dans le cours de l'année écoulée : la deuxième, troisième, quatrième et cinquième du Tome XXIX. La revue ne peut dans ces conditions répondre à son objet Des mesures sont en préparation, permettant de remédier à cet état de choses.

Le Président donne la parole à M. W. F. R. Suringar, pour la lecture d'un rapport de la commission, chargée d'examiner l'emploi du subside biennal de *f* 500 en faveur de la botanique. La Commission recommande de faire des reproductions photographiques des Mélocactées collectionnées aux Indes occidentales par M. le prof. Suringar, et qu'il se propose de décrire. Ces reproductions seront offertes en don aux principaux jardins et musées botaniques. Sur la proposition des Directeurs, l'assemblée se rallie à cet avis.

Quelques sujets de concours ayant été arrêtés, sont nommés membres de la Société : MM. le prof. P. H. Schoute à Groningue, le prof. S. Hoogewerff à Delft, le prof. D. E. Siegenbeek van Heukelom à Leyde, E. W. Moes à Amsterdam ; et sont nommés membres étrangers : MM. G. Darboux à Paris, F. Tisserand à Paris et G. Retzius à Stockholm.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

Délai: jusqu'au 1er janvier 1897.

I.

La Société demande une nouvelle étude de l'origine et du développement des cellules génitales (œufs primordiaux) chez les Vertébrés.

II.

La Société demande une étude sur le développement du rein définitif (métanéphros) chez les Vertébrés.

III.

La Société demande une nouvelle étude sur la formation des feuillets embryonnaires chez les araignées proprement dites (Aranéines).

IV.

La Société demande une étude du rapport entre la phyllotaxie et les divisions de la cellule apicale dans le genre Selaginella.

V.

La Société demande une étude comparée de la structure et des divisions des noyaux chez les Cytisus Laburnum, C. purpureus et C. Adami.

VI.

La Société demande un examen des divers cas de polyembryonie observés dans le règne végétal. On comparera les propriétés individuelles des individus issus des embryons accessoires à celles de la plante mère.

VII

On déterminera par des expériences concluantes, tenant compte de ce qui est connu jusqu'à présent, à des profon-

deurs de 20 mètres et moins au-dessous du niveau de la mer, les relations:

1°. entre l'amplitude du mouvement ondulatoire (des vagues non-déferlantes) et du mouvement près du fond;

2°. entre cette amplitude et son effet sur le fond.

VIII.

La Société demande un travail, reposant sur des recherches personnelles, et faisant usage des travaux antérieurs, sur les parasites et commensaux des poissons de mer et d'eau douce des Pays-Bas.

IX.

Plusieurs expérimentateurs ont pu amener des feuilles vertes à fabriquer des matériaux de réserve aux dépens de solutions de substances organiques. On a pu voir également que les jets incolores de la pomme de terre, détachés et placés dans des solutions d'aliments organiques, sont capables de satisfaire dans ces conditions leurs besoins de matériaux plastiques et continuent de croître. Il ne paraît pas qu'on ait fait des recherches analogues pour les racines des plantes, malgré que ces organes donneront probablement des résultats particulièrement intéressants.

La Société demande des recherches expérimentales nouvelles sur ce domaine, portant sur divers organes de plantes supérieures, spécialement des racines et des rhizomes, pouvant vivre entièrement submergés. On prendra la précaution d'opérer dans des solutions stérilisées, les microbes étrangers étant complètement exclus; ou bien, si les circonstances y conduisent, des microbes étant ajoutés artificiellement aux solutions nutritives.

X

La vitesse d'hydratation ou de déshydratation en présence de solution aqueuse est très-différente dans différents groupes de substances.

Une étude de M. Kurnakow a récemment appelé l'attention sur divers faits d'où il semble résulter que chez certaines substances caractérisées par une faible vitesse d'hydratation et de déshydratation, le rapport entre la solubilité dans les états anhydre et hydraté s'écarte de celui qui se rencontre chez des substances dont les états, en solution aqueuse, passent rapidement l'un à l'autre

Nos connaissances relatives aux équilibres des corps dissous, et les rapports entre ces états et les combinaisons susceptibles d'existence à l'état solide demandent à être complétées. La Société propose donc une étude des substances appartenant aux groupes en question au point de vue de leur solubilité. Les recherches s'étendront sur une série de températures telle qu'il devienne bien évident quels états représentent des équilibres stables et s'il existe entre les états d'équilibre stable et instable des températures de transition.

XI.

La Société demande une étude des phénomènes d'équilibre dans un ou plusieurs alliages de deux ou trois métaux, depuis le point de fusion du métal le plus difficilement fusible jusqu'à la plus basse température à laquelle un mélange liquide de ces métaux puisse exister.

XII.

La Société demande une étude systématique des phénomènes d'équilibre qui peuvent prendre naissance dans un système de trois corps, où il peut y avoir également décomposition chimique.

XIII.

On demande une étude de la conductibilité électrique d'un sel quelconque à des températures ou des concentrations aussi différentes que possible.

La Société appelle l'attention – sans prétendre cependant y obliger les concurrents — sur l'utilité qu'il y aurait à étendre

les déterminations jusqu'au sel fondu anhydre, et sur la possibilité de dépasser la température critique du dissolvant.

XIV.

Comme les résultats obtenus jusqu'à présent ne concordent pas encore, la Société demande de nouvelles déterminations des points de congélation des solutions diluées.

Délai: jusqu'au 1er janvier 1898.

I.

Déterminer, pour au moins trois formes animales vivant dans les eaux saumâtres de notre pays, l'influence qu'un changement des conditions biologiques a exercée tant sur les caractères extérieurs que sur la constitution interne.

II.

La Société demande une revue des espèces de bois fossile, des feuilles fossiles et autres éléments d'origine végétale qui se rencontrent dans les tourbières des Pays-Bas. Il y sera joint des tableaux pour la détermination, et l'on notera la station ainsi que la position dans la tourbière.

III.

La Société demande une étude géologique et chimique, touchant l'origine, le mode d'apparition et la composition des gaz combustibles (gaz de source ou naturel) que l'on recueille actuellement par forage en divers points de l'alluvium des Pays-Bas, et que l'on utilise pour l'éclairage et le chauffage.

IV.

On exposera les propriétés optiques, thermiques, et autres caractères physiques des masses gélatinisées, en particulier de la gélatine et de l'agar-agar, et on étudiera l'influence que

l'addition d'autres substances exerce sur ces propriétés, de manière qu'il en résulte des données nouvelles pouvant servir à l'édification d'une théorie moléculaire de ces corps.

V.

On demande de nouvelles recherches sur la nature des spermogonies. Y a-t-il, dans le groupe des Aecidiomycètes, sexualité, et s'opère-t-il un phénomène de fécondation ?

VI.

Dans certaines exploitations laitières de la Hollande septentrionale, on fait usage, pour la fabrication du fromage, de ce qu'on appelle „lange wei" (lait filant) ; ce qui permet non seulement de prévenir diverses maladies du fromage, mais en outre de lui donner un arome extrêmement délicat. Cependant les opinions sur la valeur de ce procédé sont très-partagées, ce qui tient sans nul doute à la grande incertitude de la méthode.

La bactériologie de son côté n'a pas réussi jusqu'ici à lancer dans le commerce, sous une forme constante et commode, la bactérie mucigène qui est l'agent du lait filant. La Société demande donc des recherches nouvelles, propres à jeter de la lumière sur les propriétés de cette bactérie, et propres à en favoriser l'usage dans la pratique.

VII.

Dans le *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, 1892, pp. 346 et suivantes, M. le Dr. B. Walter cite comme une source d'erreurs non négligeable dans la détermination des températures à l'aide du thermomètre à mercure, l'évaporation du mercure et sa condensation sur la paroi interne, à la partie supérieure du tube. D'après cet auteur, cette influence se manifeste déjà aux températures inférieures à 100°. La Société demande des recherches expérimentales propres à déterminer, dans diverses conditions, la grandeur des erreurs pouvant résulter de cette circonstance.

Les recherches peuvent être limitées aux températures comprises entre 0° et 100°; elles devront toutefois aussi porter spécialement sur les déterminations de points d'ébullition.

VIII.

Fournir une contribution expérimentale à la connaissance des propriétés et de la nature de ce qu'on nomme rayons X.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'en suite d'une décision des Directeurs, aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même une médaille eût elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, entretemps, dans le travail couronné

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts, à moins que le travail présenté ne soit qu'une copie d'ouvrages imprimés, auquel cas le nom de l'auteur sera divulgué.

Tout Membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin de la Société, portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire im-

primer le mémoire couronné soit séparément, soit dans quelque autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *francais*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés franco au secrétaire de la Société, le professeur J. Bosscha, à Harlem.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

L'HYDROGEL ET L'HYDROXYDE CUIVRIQUE CRISTALLIN

PAR

J. M. VAN BEMMELEN.

MM. Spring et Lucion [1]) ont publié récemment quelques observations très importantes sur la déshydratation de l'hydroxyde cuivrique gélatineux bleu (précipité au moyen d'un alcali d'une solution de $Cu\,SO_4$), sous l'influence de solutions salines diluées.

Les auteurs ne mentionnent à ce propos aucune différence entre les hydrates colloïdal et cristallin et n'appuient donc pas sur le fait qu'ils avaient affaire à une substance à l'état colloïde, dont la teneur en eau ne pouvait être attribuée qu'en partie à de l'eau d'hydratation. La composition, quand la substance est très rapidement débarrassée des eaux mères et desséchée ensuite sur l'acide sulfurique, correspond à la formule $Cu\,O\,.\,H_2O$. Les auteurs déduisent de la vitesse de déshydratation, sous l'action de la chaleur ou de solutions salines à 30° et 45°, que la substance, fraîchement déposée de la solution, doit avoir la composition $Cu\,O\,.\,2\,H_2O$ et être considérée comme une combinaison chimique ordinaire d'une molécule $Cu\,O$ avec 2 mol. H_2O. Le séjour dans l'eau pure la transformerait bientôt en $Cu\,O\,.\,H_2O$, en même temps qu'elle deviendrait plus stable.

Il faut, au contraire, s'attendre à mon avis: 1° à ce que l'oxyde cuivrique colloïde (hydrogel) fraîchement précipité re-

[1]) *Zeitschr. f. anorgan. Chemie*, Bd. 2, 1892, p. 195.

tienne une grande quantité d'eau, de la même manière que j'ai pu le montrer pour l'anhydride silicique et d'autres oxydes à l'état colloïdal. Cette eau n'est pas de l'eau d'hydratation chimiquement retenue, mais de l'eau d'imbibition et d'absorption;

2° l'hydroxyde, par son séjour dans l'eau et par la dessiccation, se modifiera peu à peu;

3° cette substance colloïde se distinguera par ses propriétés de l'hydrate cristallin.

J'ai montré à une autre occasion que la teneur en eau d'oxydes ou d'hydroxydes à l'état colloïde (hydrogels de Graham) dépend;

1. de la tension de vapeur du milieu, avec laquelle ils se sont mis en équilibre;

2. de la température;

3. des modifications subies par le colloïde.

J'ai fait voir en outre que ces propriétés sont abolies quand le colloïde passe à l'état d'hydrate cristallin (comme p. ex. les oxydes de béryllium, d'aluminium et de fer) [1]. Il me semblait donc intéressant d'examiner les mêmes phénomènes chez l'oxyde cuivrique. J'espère cependant ne pas empiéter sur le domaine de MM. Spring et Lucion.

I. Anciennes données.

L'hydroxyde cuivrique bleu colloïde se modifie très facilement dans l'eau en présence d'alcalis et de solutions salines, et perd la plus grande de son eau quand on le chauffe dans ce liquide, en parcourant toute une gamme de couleurs depuis le vert jusqu'au brun et au noir Schaffner [2]), Harms [3]), et ré-

---

[1]) Kolloidales $Si\,O_2$, $Mn\,O_2$, SnO_2. *Berichte der deutsch. chem. Ges.* Bd.13. 1880, p.1467. Ueber die Kolloide und ihren Wassergehalt. Die Kolloide von $Si\,O_2$, Al_2O_3, $Sn\,O_2$, Fe_2O_3, Cr_2O_3. *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1888. T. 7, pp. 1–119. Die Kieselsäure. *Verslag. en Mededeel. der Koninkl. Akad. v. Wetensch.*, Amsterdam, 1892, p, 67. Sur l'oxyde ferrique amorphe humide etc. *Arch. Néerlandaises*, T. XXIX, 1895, p. 413.

[2]) *Ann. der Chem. und Pharm.*, Bd. 51, p.168.

[3]) *Arch. de Pharm.*, [2], Tome 89, p. 35.

cemment, d'une manière plus étendue et plus précise, MM. Spring et Lucion ont démontré que l'hydroxyde devient plus stable (conserve sa coloration bleue) quand on le prépare au-dessous de 18° et qu'on le débarrasse aussi rapidement que possible des eaux mères; un séjour prolongé dans l'eau le rend également plus stable.

L'hydrate cristallin au contraire est beaucoup plus stable. Souvent il en a été fait mention. Becquerel [1]) et Böttger [2]) ont obtenu une substance cristallisant en aiguilles. Ses modes de préparation sont de même nature. Becquerel le prépara aux dépens de nitrate basique cristallin (obtenu par l'action de $Ca\,CO_3$ sur une solution de nitrate cuivrique). Ce nitrate basique passe par digestion avec une lessive de potasse à l'état d'hydrate, sans perdre sa forme cristalline; les cristaux conservent leur transparence. Böttger prépara un sulfate de cuivre basique cristallin, en laissant tomber goutte à goutte de l'ammoniaque dans la solution bouillante de $Cu\,SO_4$, et fit digérer avec une lessive de potasse. Il obtint encore par ce procédé des cristaux transparents d'hydrate. Péligot [3]) prépare aux dépens de cuivre, d'ammoniaque concentrée et d'oxygène atmosphérique, concentrant ensuite la solution et la mélangeant avec de l'alcool, des cristaux d'un nitrate basique $Cu\,O\,.\,N_2O_3\,(N\,H_4)_2\,O\,.\,H_2O$, dont la solution aqueuse dépose, diluée avec de l'eau, de l'hydroxyde cuivrique cristallin. Le même corps, mais à l'état amorphe, s'obtient aux dépens des solutions ammoniacales de $Cu\,S_4O$ et $Cu\,(N\,O_3)_2$ [4]). Becquerel, Böttger et Péligot rapportent que cet hydrate bleu pur et cristallin est bien plus stable que l'hydrate gélatineux précipité, parce qu'il résiste sous l'eau à la température

[1]) *Comptes-rendus*, T. 34, 1852, p. 573.

[2]) *Jahresber.*, 1858, p. 198.

[3]) *Comptes-rendus*, T. 53, 1861, p. 209.

[4]) Löwe (*Jahresber.* 1858, p. 198) et Palmstedt (*Arch. de Pharm.*, T. 89, 1857, p 35) rapportent que l'hydrate formé par l'action de la potasse sur une solution ammoniacale de $Cu\,O$ ou $Cu\,CO_3$ est stable.

d'ébullition, et qu'il possède la composition $Cu\,O\,.\,H_2O$. Péligot seul donne un résultat numérique d'analyse: il trouve 81—81,5 % de $Cu\,O$, et en calcule 81,6 %.

II. L'hydrogel de l'oxyde cuivrique.

Ce corps fut préparé d'après MM. Spring et Lucion, en petites quantités, aux dépens d'une solution diluée de $Cu\,SO_4$ (1 l. de liquide) et de soude ou d'un autre alcali dilué (1 l.). Il n'est pas facile d'obtenir le colloïde privé d'acide sulfurique quand il n'y a pas un léger excès d'alcali. Le produit doit être toujours soigneusement examiné pour s'assurer qu'il ne contient pas d'acide sulfurique, car l'hydrogel absorbe cet acide (de même que d'autres sels et alcalis en solution), et cette absorption est d'autant plus énergique que la quantité absorbée est plus faible[1]). La substance renferme encore du sulfate alors même que les eaux de lavages ne donnent plus sensiblement la réaction de SO_3. Il faut donc laver l'acide à l'aide de grandes quantités d'eau. Si l'on voulait décanter et laisser déposer à plusieurs reprises, cela coûterait beaucoup trop de temps, même quand la quantité de matière obtenue n'est que de 1 gr. Le changement de coloration (vert bleuâtre, vert) n'est donc pas alors complètement évité. La meilleur moyen d'obtenir un précipité qui reste bleu, ce fut de filtrer aussitôt la masse sur un linge (sans filtre de papier), de manière que l'eau s'écoulât aussi vite que possible. Le précipité fut alors enlevé du linge au moyen d'une spatule, délayé dans beaucoup d'eau (2 l.) etc., jusqu'à ce que la réaction de l'acide sulfurique cessât d'être perceptible. Il fut ainsi possible de laver complètement, en moins d'une heure, une quantité de 1,5 gr. (calculée comme $CuO\,.\,H_2O$). Elle fut alors exprimée entre plaques poreuses pendant une ou deux heures, et se montra renfermer alors 20 H_2O environ. Puis elle fut

---

[1]) Voir mes notes sur les combinaisons d'absorption des colloïdes avec les acides, les bases et les sels. *Journ. f. prakt Chem*, Bd. 23, 1881, pp. 324—349 et 379—396, et *Landwirthsch. Versuchsstationen*, Bd. 25, 1888, pp. 69—136.

analysée. La température pendant la préparation fut maintenue au-dessous de 15°.

Ce produit demeura bleu pur, alors même qu'il fut conservé sous l'eau pendant quelques jours, à la température de la chambre, à l'obscurité ou à la lumière du jour (a, dans le Tabl. I). Il ne renfermait qu'une trace de SO_3, mais avait attiré un peu d'anhydride carbonique. Ce produit fut analysé, ainsi qu'un hydroxyde bleu foncé (b) et des précipités (c, d, e) dont la couleur s'était déjà plus ou moins modifiée, parce que le lavage avait duré trop longtemps.

Tableau I.

	Couleur de l'hydrogel avant la dessiccation.	Couleur après la dessiccation	Composition après dessicc. sur l'acide sulfurique à ± 15°. En molécules.				Teneur en eau après caléfaction dans un courant d'air sec et privé d'acide carbonique (mol. H_2O).	
			CuO	H_2C	CO_2	SO_3	à 75° mol. H_2O.	à 100° mol. H_2O.
a	bleu de ciel	bleu	1	1,09	0,12	0,007	—	0,91 (vert).
b	bleu foncé	bleu verdâtre	1	1,01	0,11	0,03	0,9	0,86 (vert).
c	vert	plus foncé	1	1,05	0,13	0,007	0,96	0,91
d	vert sale	plus foncé	1	1,08	0,13	0,023	—	0,9
e	vert foncé	plus foncé	1	1,02	0,10	0,033	—	0,83

A 15°, et quand la concentration de la phase gazeuse au-dessus de la substance est égale à zéro (tension de vapeur = 0), la composition de la substance correspond à peu près à la formule $Cu\,O\,.\,H_2O$. On réfléchira cependant que l'hygroscopicité et la teneur en anhydride carbonique sont cause, dans l'analyse, d'une incertitude de quelques centièmes de molécule H_2O [1]).

[1]) $Cu\,O.H_2O$ renferme 18,44 °/o H_2O. $^1/_{10}$ mol. d'eau en plus correspond à 19,92 °/o H_2O. Je me suis servi dans les calculs du poids atomique du cuivre d'après Richards.

Le changement de couleur de b, c, d, e n'a pas encore eu d'influence importante sur la composition qu'acquiert la substance à 15° dans une enceinte sèche. La substance bleue a ne devint verte que par caléfaction à 100°. Au-dessous de 100°, les divers précipités commencèrent tous à se décomposer. La substance, devenue noire par un séjour de deux fois vingt-quatre heures vers 15° dans les eaux mères, avait perdu beaucoup d'eau. Je trouvai la composition suivante:

desséchée à 15° sur l'ac. sulf. . . . . . $Cu\,O\,.\,0{,}3\,H_2O$
à 100° „ „ „ . . . . . $Cu\,O\,.\,0{,}25\,H_2O$.

On trouve donc au bout de deux jours une composition à peu près identique à celle obtenue par l'action d'une température de 100° dans l'eau pure, qui avait donné antérieurement entre 0,3 et 0,2 H_2O. Il est curieux que cette substance se présente encore à l'état de division extrême, car après le lavage elle reste en suspension dans l'eau.

La matière bleue, fraîchement précipitée, est une gelée épaisse, un hydrogel, qui retient une grande quantité d'eau. Une fois obtenue (voir page 4), a retenant encore environ 20 mol. H_2O, elle fut mise à sécher pendant peu de temps dans une atmosphère pure d'anhydride carbonique, jusqu'à ce que sa teneur en eau fut descendue à ± 12 mol. H_2O. Elle fut ensuite mise successivement sur de l'acide sulfurique de concentration croissante, jusqu'à ce que la perte de poids en 24 heures devînt infiniment petite. Les concentrations des phases gazeuzes correspondent alors aux tensions de vapeur de l'acide sulfurique dilué, telles qu'elles sont données Tabl. II, d'après les déterminations de Regnault [1]). Les concentrations de la phase solide (= la teneur en eau du colloïde) furent déduites de l'analyse de la substance, après qu'elle se fut mise en équilibre avec l'acide sulfurique concentré.

---

[1]) La tension de vapeur pour l'acide sulfurique renfermant 36 et 74 mol. H_2O a été calculée par extrapolation.

Tableau II.

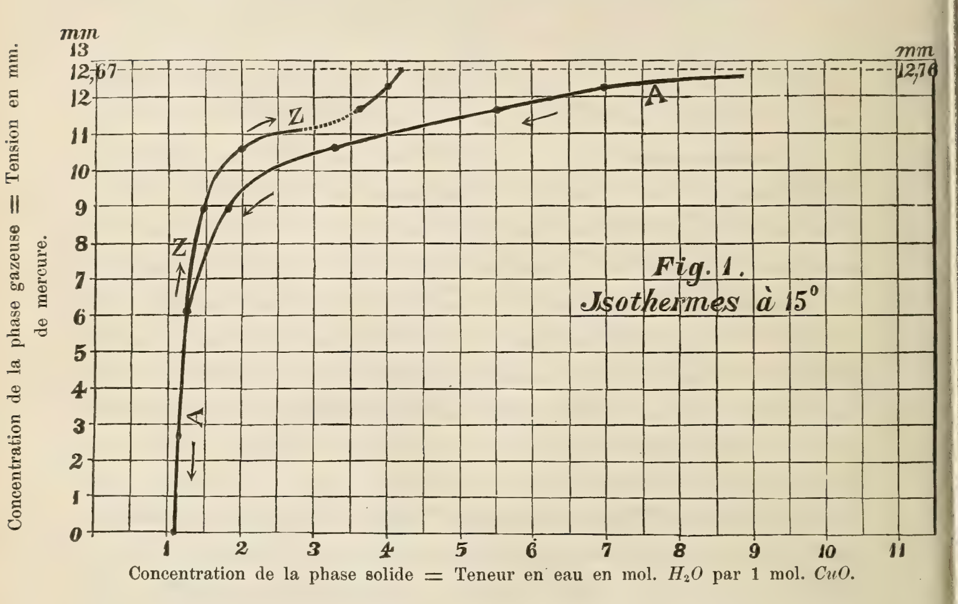
Composition initiale.		$\pm$ 20 H_2O		7,4 H_2O	3 H_2O	4,8 H_2O	5 H_2O.
Concentration de l'acide sulfurique.		Teneur en eau en mol. H_2O.					
Mol. H_2O sur 1 mol. H_2SO_4.	Tension de vapeur de cet acide sulfurique à 15°. — en mm. de mercure.	a Bleu reste bleu.		b Bleu foncé passe au bleu verdâtre.	c Vert	d Vert sale.	e Vert sale foncé.
74	$\pm$ 12,28	$\pm$ 7	$\pm$ 4	—	—	—	—
36	$\pm$ 11,65	$\pm$5,5	$\pm$3,6	–	—	–	—
17	10,674	3,3	1,9	2,8	—	—	$2,7^5$
11	8,995	1,8 ↑	1,5	1,7	–	$1,7^5$	–
7	6,194	↓ $1,3^3$	1,3	$1,2^7$	$1,2^5$	$1,3^5$	$1,3^5$
4	2,674	$1,2^2$	$1,2^2$	—	–	$1,2^5$	$1,2^3$
0,25	0,0	$1,0^9$	$1,0^9$	↓ 1,0	↓ $1,0^5$	↓ 1,1	↓ $1,0^2$

J'ai encore déterminé, pour a, combien d'eau la substance déshydratée sur l'acide sulfurique concentré absorbe de nouveau aux mêmes concentrations de la phase gazeuse. La déshydration et l'absorption de nouvelles quantités d'eau sont représentées respectivement par les flèches ↓ et ↑.

Les nombres donnés par a sont représentés graphiquement dans la fig. 1 (Courbe A ↓, Courbe Z ↑.)

La détermination de la vitesse de décomposition de a, la matière étant préalablement exprimée entre plaques poreuses sur l'acide sulfurique, montra qu'une quantité de 3,5 g., qui renfermait encore $\pm$ 21 mol. H_2O, perdit ses premières $\pm$ 14 mol. avec une vitesse presque constante en 40 heures. La vitesse diminua alors, et d'autant plus que la teneur en eau devint plus faible.

L'hydrogel de l'oxyde cuivrique se comporte comme une membrane de précipitation; il retient une grande quantité d'eau, qui s'évapore avec une vitesse presque constante, et dont la tension de vapeur ne diffère pas sensiblement de celle de l'eau. Quand la teneur en eau atteint 8 molécules, il est déjà sensible qu'on a affaire à de l'eau d'imbibition ou d'absorption. Le rapport entre la concentration de la phase ga-



zeuse et la concentration de l'hydrogel se représente sous forme d'une courbe à trajet continu.

Il n'y a donc dans cette courbe aucune brisure qui fasse songer à l'existence d'un hydrate $Cu\,O\,.\,2\,H_2O$ ou $Cu\,O\,.\,3\,H_2O$. Il faudra donc conclure de la marche de la déshydratation que toutes les parties perdent en même temps en chaque instant déterminé la même quantité d'eau (comme dans l'évaporation de gaz de leurs solutions ou de corps solides qui les tiennent absorbés). Il serait faux d'autre part de conclure que l'on a affaire à un mélange, constamment en modification, de deux hydrates chimiques, p. ex. des molécules $Cu\,O\,.\,3\,H_2O$ et des

molécules $Cu\,O\,.\,2\,H_2O$, plus tard des molécules $Cu\,O\,.\,2\,H_2O$ et des molécules $Cu\,O\,.\,H_2O$. Car s'il en était ainsi, le premier mélange, qui représenterait un système d'équilibre complètement hétérogène (2 substances en 3 phases) [1]), devrait présenter une tension de vapeur constante, jusqu'à ce que toutes les molécules $Cu\,O\,.\,2\,H_2O$ eussent de nouveau disparu. L'hypothèse d'*hydrates chimiques* ne pourrait, dans les conditions présentes, rester debout que si l'on y ajoute la supposition qu'une série de ces hydrates forment entre eux une „solution solide". Mais cela ne nous avance guère, car l'eau absorbée peut déjà, dans cet hydrogel, être considérée comme de l'eau en „solution solide".

Ce qui est vrai, c'est que l'eau, à partir de $2\,H_2O$ environ, est plus solidement combinée. En effet, le rayon de la courbe diminue sensiblement en cet endroit, pour prendre ensuite une valeur plus grande jusque $1\ H_2O$.

Quand l'hydrogel a pris sur l'acide sulfurique une composition à peu près égale à $Cu\,O\,.\,H_2O$, il n'absorbe qu'une partie de l'eau qu'il retenait en combinaison avant sa déshydratation; et cette eau est d'autant plus faiblement combinée que la quantité absorbée est plus grande (courbe Z fig. 1). Une quantité d'eau comprise entre $\pm\,1\,H_2O$ et $\pm\,1{,}4\,H_2O$ est retenue avec la même énergie qu'auparavant (avant la déshydratation); puis la tension de vapeur augmente en comparaison de A, pour une teneur en eau identique. Le reste de l'eau retenue, de $\pm\,2\,H_2O$ à $\pm\,4\,H_2O$, doit être considéré comme eau d'imbibition ou d'absorption faiblement combinée. La brisure de la courbe Z montre, plus clairement que dans le cas de la courbe A, que cette eau a une autre signification que l'eau d'absorption comprise entre $\pm\,1$ et $\pm\,2\,H_2O$.

Le processus de déshydratation n'est donc réversible qu'en partie.

L'hydrogel, après la perte d'eau, ou pour mieux dire pen-

---

[1]) Bakhuis Roozeboom, *Zeitschr. phys. Chem.*, 1888, T. 2, p. 471.

dant qu'il perdait de l'eau, s'est modifié dans sa structure moléculaire, de manière que le pouvoir d'absorption a diminué.

Il n'y a pas moyen d'indiquer avec exactitude où se trouvent les limites entre ce qu'il convient d'appeler eau d'absorption, eau d'imbibition et eau mécaniquement retenue. Les transitions se font d'une manière trop insensible. Au-dessous de $\pm 1\, H_2O$, l'eau combinée chimiquement (?) devient apparente (la teneur en eau diminuant, depuis $> 7\, H_2O$ jusque $\pm 1\, H_2O$); mais cette modification n'est pas suffisamment tranchée pour permettre la distinction d'une combinaison chimique $Cu\,O\,.\,H_2O$. A une température plus élevée, l'isotherme présentera un trajet plus rapidement variable qu'à 15°. Mais les déshydratations des colloïdes à haute température doivent être l'objet d'une étude plus détaillée.

Ces phénomènes sont, d'une manière générale, d'accord avec mes observations antérieures (plus détaillées) sur l'hydrogel de l'anhydride silicique. Pour ce qui concerne ces observations et les considérations théoriques qui s'y rattachent, je renvoie à un travail qui paraîtra sous peu.

Les colloïdes précipités de solutions par coagulation subissent dans leur structure des modifications diverses, soit par ce qu'ils ont séjourné longtemps sous l'eau (ainsi p ex les hydrogels de $Fe_2\,O_3$, $Al_2\,O_3$ etc.), soit par dessiccation, par caléfaction, par l'action de divers réactifs (acides, bases, sels) En même temps leur pouvoir d'absorption se modifie, ce que j'ai montré jadis pour divers hydrogels. Celui de l'oxyde cuivrique, quand il a été réduit par dessiccation à l'état de $Cu\,O \pm 1\, H_2O$, a perdu de son pouvoir d'absorption. Il attire, avec une énergie décroissante, une quantité d'eau de $\pm$ 1 mol., puis une quantité encore plus grande avec une énergie encore plus rapidement décroissante, jusqu'à ce qu'il renferme en tout plus de 4 mol. H_2O à 15°.

III. L'hydrate cristallin.

L'hydrate cristallin est bien plus stable que le colloïde, ce que démontrent les expériences qui suivent.

Préparé suivant Becquerel (A) ou suivant Böttger (B) (voir page 3), l'hydrate était microcristallin, résistait dans l'eau aussi bien qu'à sec à la température d'ébullition, sans changer de couleur. Il se montrait stable dans une solution de potasse caustique. Il était facile à laver et à débarrasser de l'eau adhérente. L'analyse donna, après dessiccation sur l'acide sulfurique:

Préparé.	I. Desséché sur l'acide sulfurique; perte de poids à la calcination.	II. Desséché à 100°.	I. Correspond à la formule.	II. Correspond à la formule.
A. d'après Becquerel	21,6 %	19,4 %	$CuO.1,23H_2O$	$CuO.1,07H_2O$
B. d'après Böttger.	20,2 %	19,6 %	$CuO.1,12H_2O$	$CuO.1,08H_2O$
C. d'après Péligot.	20 à 18,5 % [1]		$CuO.1,1\ H_2O$ à $CuO.1,0H_2O$	

On calcule pour $CuO.H_2O$: 18,44 % H_2O. Les deux substances étaient encore légèrement hygroscopiques.

A une tension de vapeur de	Eau absorbée à 15°. Préparation d'après Becquerel.	Eau absorbée à 15°. Préparation d'après Böttger.
9,0 mm.	0,3 mol. H_2O	0,2 mol. H_2O
10,64 mm.	0,0² »	
± 11,65 mm.	0,0¹ »	
± 12,2 mm	0,0² »	
12,76 mm (vapeur saturée).	0,0⁴ »	
	Total 0,4 mol. H_2O.	

[1]) Données numériques de Péligot.

La combinaison $Cu\,O\,.\,H_2O$ n'avait donc pas encore été obtenue à l'état tout à fait pur. Peut être renfermait elle encore un peu de substance amorphe. Elle ne présentait pas la réaction de l'acide sulfurique (B) ou de l'acide nitrique (A).

Le nitrate basique préparé par l'action de l'ammoniaque sur une solution bouillante de nitrate de cuivre (Böttger se servait de sulfate), était également microcristallin et fut décomposé par la potasse caustique en un hydrate bleu (A), qui conserva dans l'eau bouillante sa couleur bleue.

D. Une solution de nitrate de cuivre et d'acétate de sodium déposa à l'ébullition un nitrate basique vert, entièrement composé de cristaux microscopiques (des plaques obliques, quadrangulaires). Ce nitrate se décomposa au contact de la potasse caustique en un hydrate bleu, stable dans l'eau bouillante.

Des hydrates bleus, amorphes au microscope, furent encore obtenus:

E. Aux dépens d'une solution diluée de $Cu\,SO_4$, d'un léger excès de NH_3 et de potasse diluée. Précipité floconneux.

F. Aux dépens d'une solution diluée de $Cu\,Cl_2\,.\,NH_4\,Cl$ et de potasse diluée. Précipité volumineux.

G. Aux dépens d'une solution diluée de $Cu(NO_3)_2$, d'un léger excès de NH_3 et de potasse diluée.

H. Comme G, mais sans potasse; solution très diluée. Précipité moins flocconneux que dans les cas de E et F.

I. Cuivre et solution d'ammoniaque à l'air. La solution obtenue est fortement diluée avec de l'eau. Il se dépose un beau précipité bleu

Dans l'eau bouillante E et F ne subirent aucune modification, G changea peu de couleur, H changea davantage, I plus encore. On peut conclure de ces phénomènes que, dans toutes ces conditions, l'hydrate amorphe formé est déjà une substance plus stable que l'hydrogel. C'est surtout l'action de la potasse sur le sel basique en solution qui exerce ici le plus d'influence. En effet, E, F, G, de même que A, B et D, sont très stables. Cela est d'accord avec le fait que dans bien des

cas on obtient des hydrates cristallins au lieu d'hydrates amorphes, aux dépens d'une solution ou d'une combinaison potassique; p. ex. avec $Be\,O$ [1]) Al_2O_3 [2]), $Fe_2\,O_3$ [3]) etc.

J'ajouterai ici, en guise de communication préliminaire, que dans la préparation répétée de l'oxyde colloïde il m'est arrivé quelquefois de voir la substance lavée, et séjournant dans l'eau, renfermer des particules, brillant comme des cristaux à la lumière incidente. Je pouvais voir alors au microscope une quantité assez forte de cristaux, des aiguilles croisées ou réunies en petits groupes (rhombiques?), et des plaques hexagonales très minces. Je pus observer au début un accroissement de ces cristaux, mais qui cessa d'être visible plus tard.

Dans un produit, préparé en moins d'une heure et renfermant encore un peu de SO_3, se formèrent de petits cristaux; ces cristaux ne se formèrent pas quand la substance fut soumise dans l'eau à l'action de l'acide carbonique. Il prit naissance du carbonate amorphe. Les cristaux dont il est question plus haut n'étaient donc pas du carbonate de cuivre. Je ne suis pas encore en mesure de dire dans quelles conditions se forment ces cristaux et quelle est leur composition.

IV. Du pouvoir de la substance colloïde et de l'hydrate cristallin, de décomposer les sels.

L'hydrogel de l'oxyde cuivrique décompose dans une certaine mesure les solutions salines, en jouant le rôle de base. C'est ce que M. Tommasi d'abord, puis MM. Spring et Lucion ont montré, ces derniers auteurs d'une manière plus complète. Même $K\,Cl$ est décomposé en petite proportion, mais la décomposition s'effectue mieux chez $K\,Br$, et surtout bien chez $K\,I$. Le bromure de sodium donne alors, par réduction,

---

[1]) *Journ. fur prakt. Chemie.*, Bd. 26, 1882, p. 227.

[2]) *Rec. trav. chim.*, T. 7, 1888, p. 82.

[3]) *Archiv. Néerland.*, T. 29, 1895, p. 413.

suivant MM. Spring et Lucion, $Cu_2Br_2 . CuO$. De l'oxygène devient libre et donne passagèrement K_2O_2, puis aux dépens de celui-ci, H_2O_2. De même il prend naissance $Cu_2I_2 . Cu O$, et des sels basiques de $Ba Cl_2$ et $Zn Cl_2$. J'ai observé antérieurement une décomposition analogue de $K Cl$, KNO_3, K_2SO_4 par le peroxyde rouge de manganèse à l'état colloïde (préparé d'après Fremy). J'en ai fait à la même occasion l'étude numérique [1]), et j'ai trouvé que la même action est bien plus faible chez le peroxyde de manganèse noir (préparé par l'action du chlore sur une solution de MnO). De la potasse est absorbée et de l'acide devient libre.

Le pouvoir de décomposition dépend donc de la structure moléculaire du colloïde (ou de la substance amorphe). Ce qui s'accorde avec ceci, c'est que l'oxyde cuivrique colloïde, d'après les expériences de MM. Spring et Lucion, réagit d'autant plus rapidement qu'il est plus fraîchement précipité. On peut s'attendre au contraire à ce que l'hydrate cristallin et l'hydrate précipité à l'état granuleux ne posséderont pas ce pouvoir, ou tout au plus à un degré beaucoup plus faible. Ces prévisions furent corroborées par quelques expériences préliminaires, dans lesquelles les hydrates B (Becquerel), H et D furent mis à digérer pendant quatre jours (de 24 heures), à 30° et à 45°, avec une solution à 10% de $K Br$ et de KI. La solution de bromure surtout donna un résultat nettement positif. Dans une solution pareille, à 30° et à 45°, B demeura bleu, et se montra ne pas renfermer de brôme; de même H à 30°. D devint légèrement verdâtre et montra au bout de quatre jours à 30° des traces de brôme, à 45° un peu plus. Une solution de KI à 10% ne resta pas complètement inaltérée. Au bout de trois jours de ce traitement à 30° et à 45°, il y eut une petite quantité d'iode et d'iodure de cuivre qui passa en solution, surtout chez D et H. Quant à B, le produit conserva sa couleur bleue à 30° et ne se modifia que légèrement à 45°;

---

[1]) *Journ. f. prakt. Chem.*, Bd. 23, 1881, p. 343–346.

il ne renfermait donc (et un peu plus distinctement à 45°) qu'une très petite quantité d'iode. Au contraire, D et plus encore H deviennent verdâtres et se montrèrent renfermer en effet une petite quantité d'iode.

L'hydrogel de l'oxyde de cuivre réagit donc bien plus activement sur les sels en solution que l'oxyde cristallin. Cette propriété me paraît avoir quelque intérêt, quand on la rapproche de l'action déshydratante des sels sur l'hydrogel et de son pouvoir d'absorption. De même que d'autres colloïdes [1]), il absorbe des substances dissoutes (alcalis, sels) de telle manière que le degré de concentration de ces substances dans le colloïde soit plus fort que dans la solution [2]). Le sel ou l'alcali absorbé ne s'éliminent que peu à peu par lavage. Ce pouvoir d'absorption diminue quand l'hydrogel frais se modifie par le séjour sous l'eau on par dessiccation. Les hydrates cristallins se laissent bien plus aisément laver que les colloïdes correspondants; ils ne possèdent pas ce pouvoir d'absorption [3]) ou en faible degré; et la même chose s'applique à l'hydroxyde cuivrique cristallin. On se demandera donc si ce n'est pas peut-être cet alcali ou ce sel absorbé par l'hydrogel qui provoque la déshydration, en se décomposant souvent au contact de l'oxyde cuivrique (comme KBr, KI etc.).

Si la combinaison de CuO et H_2O est devenue plus solide -- une combinaison chimique —, ces actions s'affaiblissent beaucoup, ou ne s'exercent plus du tout.

Le décomposition du sulfate de potassium, ou des nitrate et chlorure du même métal par le peroxyde rouge colloïde de

---

[1]) Voir pour la généralité de ce phénomène, sur ses lois et sur les combinaisons d'absorption *Journ. f. prakt. Chemie.* 1881. Bd. 23. p. 324 et *Landw. Versuchsstat.* 1889. Bd. 35. pp. 69—136.

[2]) Cela se voit immédiatement dans le lavage de l'hydrogel précipité du $CuSO_4$, quand on examine à diverses reprises la teneur en sulfate des eaux-mères et de la substance.

[3]) C'est ce que j'ai démontré pour les hydrates cristallins $Al_2O_3.H_2O$ et $BeO.H_2O$.

manganèse est un processus réversible, et l'équilibre à atteindre dépend de la concentration du MnO_2 et de la teneur de la solution en potasse [1]). Cela ne peut être le cas chez l'hydrogel de l'oxyde cuivrique que si la réaction chimique consiste dans la mise en liberté de la base et l'absorption de l'acide. Il n'en est pas ainsi quand il y a en outre réduction du CuO, ou déshydratation complète de l'oxyde cuivrique.

VI. Parallèle avec les expériences de MM. Spring et Lucion.

Je vais tâcher à présent de découvrir les points de rapport entre les expériences de MM. Spring et Lucion et les miennes

Mes recherches propres s'appliquent à l'hydrogel frais, qui perd peu à peu de l'eau à 15°, étant exposé à une concentration décroissante de la phase gazeuse. Dans ce long intervalle de temps, l'hydrogel peut subir des modifications, et c'est pourquoi l'on ne peut nullement prétendre que la grande quantité des molécules d'eau de l'hydrogel consiste en différentes portions, dont chacune est retenue primitivement avec une énergie différente. Il est possible que la combinaison plus énergique se fasse peu à peu, à mesure qu'il y a moins d'eau qui est éliminée. Peut-être est ce pour cette raison que le processus n'est qu'en partie réversible, — et ne l'est donc pas dans le sens vrai du mot. En effet, l'eau réabsorbée n'est retenue que pour une faible part avec la même énergie qu'auparavant. Le reste, en quantité plus faible que d'abord, est bien moins énergiquement combinée.

Cette manière de voir est confirmée par les expériences de MM. Spring et Lucion, dans lesquelles l'hydrogel demeure sous l'eau, de sorte que la phase gazeuse conserve toujours le maximum de concentration. Ici encore la combinaison entre l'oxyde et l'eau devient peu à peu plus énergique. En effet,

---

[1]) *Landw. Versuchsstat.* Bd. 35. p. 98.

quand l'hydrogel a passé une quinzaine de jours dans l'eau à 15°, il est devenu, suivant son âge: 1° plus résistant à 15° contre l'action déshydratante du sulfate alcalin; 2° plus résistant contre une élévation de température (30°, 45°). La vitesse de décomposition diminue. Suivant son âge (d'une heure à quinze jours) l'hydrogel peut subir une température de 30° pendant < 21 à < 72 heures [1]), et de même une température de 45° pendant 15 à < 25 heures environ [2]), avant que la dernière molécule d'eau (c. à. d. du $CuO \,.\, H_2O$) ne soit attaquée. Ce dernier membre de phrase peut encore être exprimé comme suit: avant que l'hydrogel ne retienne, à une tension de vapeur $= 0$ et à 15°, moins d'une molécule d'eau.

L'eau est donc plus fortement retenue après un séjour dans l'eau, et ce fait est d'accord avec mon observation, que la lente décroissance de la teneur en eau augmente peu à peu l'énergie de la combinaison et la rend même assez considérablement plus énergique. En effet, quand l'hydrogel fut desséché sur de l'acide sulfurique et renferma environ $1\,H_2O$, il ne perdit à 100° que peu d'eau pendant la première heure et presque plus rien dans les deux heures suivantes.

MM. Spring et Lucion insistent moins sur cette augmentation d'énergie de la combinaison que sur le fait qu'on peut déduire du processus de déshydratation la composition initiale de l'hydrate. Les auteurs admettent la formule $CuO.2H_2O$, c'est-à-dire celle d'un hydrate chimique. Ils s'appuient sur les considérations suivantes: Ce n'est que dans cette hypothèse que l'on peut trouver par le calcul une vitesse de décomposition telle, pour la substance âgée d'une heure, à 35° et 45°, qu'elle diminue avec le temps et par conséquent aussi avec la masse décroissante de l'hydrate. Et cela seul est rationnel. Il est vrai que cette vitesse, déterminée par le calcul, est plus grande qu'on ne le déduit de la formule $\frac{dq}{dt} = k\,(A - x)$, mais

[1]) Entre 45 et 72 heures.

[2]) Age: de 3 à 24 heures.

on peut admettre d'après les auteurs qu'une action catalytique accélératrice en est la cause.

MM. Spring et Lucion n'ont pas donné d'explication du fait important que la décomposition de la dernière molécule, à des températures inférieures à 15°, commence d'autant plus tard que l'hydrogel a séjourné plus longtemps dans l'eau [1]).

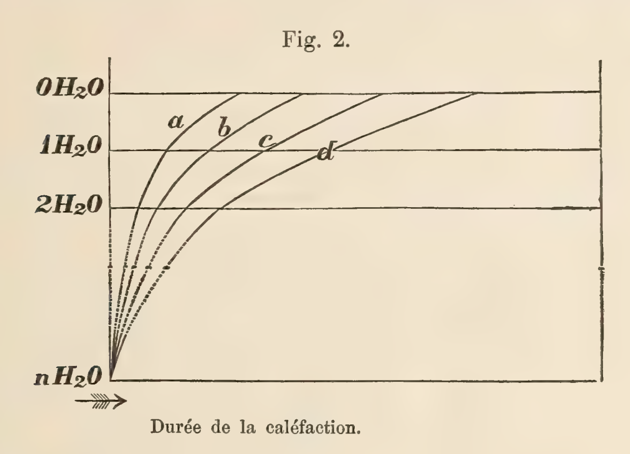
Il me paraît que le processus de déshydration de l'hydrogel n'est pas un phénomène si simple et ne présente pas le caractère nécessaire pour en déduire qu'à l'origine il y ait réellement un hydrate $CuO \,.\, 2H_2O$. De même il est incertain si en chauffant la substance fraîche à 50° ou au-delà il n'y aura au début que la deuxième molécule qui soit mise en liberté, la première étant attaquée dans la suite. L'hydrogel renferme une quantité de molécules d'eau, et j'ai pu voir: 1° que la plupart d'entre elles sont très faiblement combinées et peuvent être mises très rapidement en liberté à 30°; 2° que la deuxième molécule est plus énergiquement combinée, ou entre en combinaison (quand l'eau est abandonnée, comme le montre la courbe) Et cependant l'hypothèse d'une composition initiale $CuO \,.\, 2H_2O$ me paraît inadmissible. Toutes les observations montrent que la combinaison devient d'autant plus intime que l'hydrogel a séjourné plus longtemps sous l'eau ou que la teneur en eau diminue davantage. On se demandera donc si — en examinant scrupuleusement dès le début la déshydratation à des températures comprises entre 15° et 50° — les courbes, qui expriment en fonction du temps la marche de la déshydratation sous l'eau à une certaine température constante (supérieure à 15°), auraient peut-être la forme exprimée par la fig. 2.

La vraie forme de ces courbes est évidemment encore tout à fait douteuse. En effet, les expériences de MM. Spring

[1]) Ils ne font que poser la question s'il n'y aurait pas un travail préparatoire, consistant en la régénération de l'hydrate moins stable $CuO.2H_2O$.

et Lucion ne font pas connaître les quantités d'eau que renferme l'hydrogel en un moment déterminé. On ne connaît que la quantité d'eau encore combinée quand la concentration de la phase gazeuse est devenue nulle à 15°. Les observations devraient donc former encore une deuxième série, dans

Fig. 2.



Durée de la caléfaction.

n Mol. H_2O, c'est la teneur en eau de la substance, quand elle a une tension de vapeur d'environ 12,6 mm. à 15°; or *n*, d'après mes expériences dépasse 7.

Les ordonnées donnent les molécules d'eau chassées. Les nombres de la figure correspondent donc aux molécules encore présentes.

Suivant que la température est plus élevée, la déviation des courbes vers la gauche doit être plus forte. *a* une heure d'âge, *b* deux heures, *c* trois et *d* quatre heures.

laquelle la marche de la déshydratation dans l'eau serait déterminée pour l'hydrogel; 1° d'âge divers; 2° d'époques différentes; 3° exposé à des températures différentes. Il faudrait alors l'exposer à des concentrations décroissantes de la phase gazeuse à 15° ou à une température encore plus basse. On ignore encore absolument jusqu'à présent ce qui se passe (la substance séjournant dans l'eau) dans l'intervalle de temps qui s'écoule entre le début de l'expérience et le moment où la première molécule est attaquée. Dans tous les cas, la marche de la déshydratation ne peut répondre à la formule

$\frac{dq}{dt} = k(A - x)$, car j'ai trouvé pour l'hydrogel de $Cu\,O$, aussi bien que pour ceux de $Si\,O_2$ et d'autres oxydes, que k n'est pas une constante, mais varie avec les concentrations de l'hydrogel (= la teneur en eau).

Il y a enfin une dernière question à résoudre. A 15°, l'hydrogel séjournant dans l'eau, la combinaison de $Cu\,O$ et d'eau devient plus solide au début (au moins pendant quinze jours encore). Cela a lieu pour la première molécule, et probablement aussi pour la deuxième; peut-être même pour des molécules plus nombreuses. D'autre part, la quantité d'eau qui au bout de 4½ mois est retenue par l'hydrogel jusque 15° et 0 mm., est réduite à 0,55 mol. (Spring et Lucion). Il y a donc décomposition même à 15°. Les deux actions se contrarient. Mais il n'y a cependant pas ici contradiction, car on connaît des phénomènes analogues à de telles actions opposées [1]), s'il est vrai que l'explication fait encore défaut.

Dans la préparation de la substance purement cristalline, c'est, au contraire de ce qui se passe chez l'hydrogel, un hydrate chimique $Cu\,O\,H_2\,O$ que l'on obtient, stable dès le début en ce qu'il ne se décompose pas, 1° sous l'eau à 100°, 2° en présence de la potasse; 3° en présence de solution salines, qui ne le déshydratent ni ne le modifient (ou d'une manière très-lente). Il en résulte que la modification subie par l'hydrogel par un séjour dans l'eau pure ou par dessiccation, le rapproche de l'état d'hydrate cristallin. Ce qui est d'accord avec ce fait, c'est que les modes de préparation E à I conduisent à un hydrate amorphe, plus ou moins stable, et possédant la composition $Cu\,O\,.\,H_2\,O$.

J'ai déjà antérieurement observé ces variations de l'énergie

---

[1]) Je ferai remarquer p. ex. que l'hydrogel de l'acide stannique et celui de l'acide qu'on appelle métastannique se dissolvent dans une petite quantité de potasse (en solution très diluée), c.à.d. se peptisent; et après un plus long intervalle les mêmes corps se déposent de nouveau, c.à.d. se pectisent. (*Recueil des trav. chim.*, T. 7, p. 103.

dans la combinaison entre l'oxyde et l'eau des hydrogels; ainsi chez ceux de Al_2O_3 [1]) et Fe_2O_3 [2]). Chez l'alumine, la combinaison avec l'eau devient plus stable par le séjour dans l'eau, comme il résulte du tableau suivant:

	COMPOSITION.		
	à 15° dans une enceinte sèche.	à 100° dans une enceinte sèche.	de 100° à 170°.
a. Hydrogel déposé d'une solution très diluée, à l'état frais.	1,9 H_2O	1,8 H_2O	1,8 à 1,4
b. idem, d'une solution diluée.	2,6 H_2O	2,2 H_2O	2,2 à 1,7
c. idem, après un séjour de six mois dans l'eau.	2,95 H_2O	2,9 H_2O	2,9 à 2,3

L'hydrate c s'est le plus rapproché de l'état d'hydroxyde cristallin. En effet, j'ai observé que l'alumine qui se dépose d'une solution dans la potasse par l'accès lent d'acide carbonique est microcristalline, possède la composition $Al_2O_3 . 3 H_2O$, n'est pas hygroscopique, et stable jusque ± 170°. Ce n'est qu'à 180° que l'on observe une faible décomposition, qui devient plus active à ± 225°. A des températures plus élevées, la décomposition de a et b est plus avancée que chez c, et chez c elle l'est plus que chez l'hydrate cristallin. On sait que l'hydrogel de l'oxyde ferrique ne retient plus que peu de H_2O après avoir séjourné longtemps dans l'eau [3]). J'observai que fraîchement préparé, et conservé avec une teneur en eau d'en-

---

[1]) *Recueil des trav. chim.*, T. 7, p. 70–86.

[2]) *ibid.*, T. 7, p. 111.

[3]) *Journ. f. prakt. Chem.*, Brescius, 1871, Bd. 3, p. 272.

viron 7 molécules, il renfermait au bout de six ans à 15° et à 100° une quantité d'eau notablement plus faible.

	COMPOSITION.	
	à 15° dans une enceinte sèche.	à 100° dans une enceinte sèche.
Fraîchement préparé.	2,0 H_2O { Au bout de 2 mois 1,46 H_2O.	1,37 H_2O { Au bout de quelques heures 0,96 H_2O.
Au bout de 6 ans.	1,1 H_2O { Au bout de 11 jours 1,05 H_2O.	0,45 H_2O.

L'hydrate cristallin $Fe_2O_3 . H_2O$, que j'ai obtenu aux dépens de ferrite de sodium cristallin par l'action de l'eau à 15° [1]), le ferrite conservant sa forme cristalline et sa transparence, n'était pas encore très stable. Il commençait en effet à se décomposer déjà vers 100°, tandis que la Göthite naturelle au contraire ne se décomposait que vers 300°.

VI. Conclusions.

Les phénomènes présentés par l'hydrogel de CuO, la déshydratation à des températures de 15 à 50° et sous l'influence de solutions alcalines ou salines, — les décompositions qui s'effectuent à ce propos, — l'absorption de substances dissoutes par l'hydrogel, — tous ces phénomènes doivent être principalement attribués à l'état colloïde de ce corps. De même que d'autres hydrogels (de SiO_2, Al_2O_3 etc.), celui de l'oxyde cuivrique renferme à l'état frais une grande quantité d'eau d'imbibition ou d'absorption, faiblement combinée, en proportions moléculaires indéterminées. Il n'est pas encore question d'hydrates chimiques déterminés, et il reste encore dou-

[1]) Van Bemmelen et E. A. Klobbie, *Archiv. Néerl.*, T. XXIX, p. 413.

teux s'il y a déjà un hydrate chimique quelconque dans l'hydrogel.

L'hydrogel perd, à l'état frais, et entre 15° et 50°, entièrement ou presque entièrement l'eau qu'il renferme. Cela se passe encore plus rapidement sous l'influence d'alcalis, etc. Cependant, quand il a été conservé dès le début dans l'eau à 15°, ou quand on l'a mis en contact avec la phase gazeuse, à des concentrations décroissantes, l'hydrogel subit des modifications Il devient plus stable et se rapproche peu à peu de l'état et de la composition de l'hydrate chimique $CuO.H_2O$. Il perd constamment de l'eau, la concentration de la phase gazeuse diminuant toujours, avec laquelle il se met régulièrement en équilibre. La quantité d'eau qui reste est plus intimement combinée. Finalement l'hydrogel peut retenir encore une molécule d'eau à des températures voisines de 100°, et il résiste mieux à l'action de solutions alcalines et salines.

Le processus de déshydratation de l'hydrogel est donc un phénomène très-compliqué, que l'on ne pourrait déjà exprimer en formules mathématiques. La formation d'hydrates chimiques n'en peut être déduite, sauf apparemment celle du monohydrate ($CuO\ H_2O$). La marche de la déshydratation fait bien plutôt admettre que primitivement le complexe forme une „solution solide". La formation d'hydrates réels avec plus d'une molécule d'eau, dans d'autres circonstances déterminées, n'est pas pour cela exclue. Toutefois le passage de l'hydrogel à l'état d'hydrate chimique semble en général se faire peu à peu et nous est encore trop peu connue dans son essence pour que nous puissions reconnaître distinctement quand l'hydrate se forme aux dépens de l'hydrogel. Il en est de même en général du passage d'une „solution solide" à l'état de combinaison chimique [1]). Quand on a préparé, à l'état purement cristallin, l'hydrate de CuO (d'après Becquerel, Böttger, etc.), il possède dès le début la composition $CuO\ H_2O$, il est stable au contact des alcalis, des solutions salines, d'une température de 100° (dans l'eau ou à sec). On peut même le

préparer à l'état amorphe d'après diverses autres méthodes, et il peut alors posséder plus ou moins cette stabilité. On peut donc admettre qu'un mode de formation approprié permettra d'obtenir un hydrate encore bien plus solidement constitué.

LEYDE; Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université.

SUR LA COMPOSITION, LES GISEMENTS ET L'ORIGINE DE LA SIDÉROSE ET DE LA VIVIANITE, DANS LE DERRI INFÉRIEUR DES HAUTES TOURBIÈRES DU SUD-EST DE LA PROVINCE DE DRENTHE,

PAR

J. M. VAN BEMMELEN.

Certaines de nos hautes-tourbières [1]) se caractérisent par un mode d'apparition remarquable de la sidérose, qui à ma connaissance n'a jamais été ni décrit ni analysé. L'aspect des masses de minéral, concrétionnées en „nids", comme on les appelle, au sein de la couche tourbeuse, est des plus remarquables. Le carbonate ferreux est blanc et amorphe (colloïde), saturé d'eau, accompagné de vivianite. Sitôt qu'il vient en contact avec l'air atmosphérique, il prend une teinte rouge. Les couches où j'ai rencontré ces concrétions appartiennent aux tourbières du Sud-Est de la province de Drenthe (voir la carte Pl. I, fig. 3). Celles-ci ne forment qu'une subdivision de la formation de tourbières considérable qui s'étend dans les provinces de Groningue et de Drenthe, à l'Est de la saillie du terrain diluvien connue sous le nom de Hondsrug [2]), et qui se prolonge jusqu'à l'Ems en Allemagne.

J'ai eu l'occasion, il y a quelque temps, de visiter le ter-

---

[1]) Les tourbières des Pays-Bas se divisent en hautes- et basses-tourbières. Ces dernières se forment au-dessous du niveau de l'eau, les premières au-dessus de cette surface.

[2]) En Allemagne Hundsrück.

rain où ces concrétions avaient été mises à découvert à l'occasion de la récolte de la tourbe. J'ai pu recueillir à ce propos des échantillons frais de cette sidérose, de la vivianite qui l'accompagne, ainsi que de la substance tourbeuse-mère [1]) La sidérose blanche est connue des ouvriers qui travaillent dans les tourbières sous le nom de *witte klien* (*klien blanche*) et ils la distinguent de la matière tourbeuse elle-même, qu'ils appellent *blauwe klien* (*klien bleue*).

I. Composition de la sidérose amorphe (*witte klien*), de la vivianite et de la tourbe-mère.

a. Sidérose amorphe.

La substance, à l'état de fraîcheur parfaite, avant donc qu'elle ait été en contact avec l'air, est tout à fait blanche (tout au plus jaunâtre). Elle s'oxyde très rapidement à l'air, et les faces de section de la tourbe mottière prennent alors une teinte rouge vif.

La matière récoltée fut immédiatement introduite dans un flacon bien bouché, sous une couche d'eau ; et c'est ainsi qu'elle fut transportée, pour être soumise à l'analyse Il n'y eut cependant pas moyen d'empêcher une certaine action de l'oxygène atmosphérique, et une petite quantité de la matière fut oxydée avec formation d'anhydride carbonique. La sidérose est amorphe, gélatineuse, et inclut encore un grand nombre de fibres végé-

---

[1]) Je profite de cette occasion pour présenter tous mes remercîments, pour l'appui qu'ils m'ont prêté, à M. le professeur G. A. T. Molengraaff et M. le docteur J. W. Chr. Goethart, avec lesquels j'ai eu le plaisir de faire cette excursion dans la région des tourbières. M. Molengraaff m'a communiqué diverses observations sur la succession, la puissance et le niveau des couches tourbeuses; M. Goethart a dessiné les profils représentés dans les figs. 1, 2 et 3.

tales. Il fut impossible, comme on le conçoit, de procéder à une analyse centésimale avant que la matière ne fût complètement sèche, n'eût donc été oxydée et ne fut débarrassée de l'acide carbonique. Dans la matière mélangée d'une quantité encore considérable d'eau je ne pus déterminer que les proportions équivalentes de fer et d'anhydride carbonique. A cet effet, une quantité non pesée de matière fut extraite du flacon et introduite aussi rapidement que possible dans l'appareil à détermination d'anhydride carbonique. Puis l'analyse fut effectuée sans retard. Le gaz mis en liberté par un acide dilué fut absorbé par la chaux sodée et pesé sous cette forme Le liquide restant servit à la détermination du fer et de la chaux. La magnésie et les alcalis ne se rencontraient qu'à l'état de traces. Il y avait en outre 0,2 % de P_2O_5.

Analyses de la substance desséchée et oxydée à l'air.

Analyse I.		Rapporté à la matière anhydre, dans l'hypothèse que *Fe* et *Ca* étaient primitivement à l'état de carbonates.	
	%		%
Fe_2O_3	63,5	$FeCO_3$	88,3
CaO	1,4[5]	$CaCO_3$	2,5[5]
P_2O_5	0,2	P_2O_5	0,2
SO_3	0,4	MgO, alcalis, SO_3 et pertes	0,7[5]
MgO et alcalis	0,2	Fibres végétales	8,2
Fibres végétales	8,2		100,0
Eau chassée à 100°	14,2		
Eau plus intimement combinée et dernières traces de CO_2	11,8[2]		
	100,0		

Trois autres analyses donnèrent pour le

Rapport entre *Fe*, *Ca* et CO_3.

	Atomes milligrammes (ou groupes d'atomes).		
Analyse.	II.	III.	IV.
Fe	10,31	7,8	5,67
Ca	0,76	0,6	0,44
Total	11,07	8,5	6,11
CO_3	10,30	7,4	5,5
Différence = déficit d'anhydr. carbon.	0,77	1,0	0,6

Il en résulte qu'une petite portion seulement du carbonate ferreux, $^1/_{10}$ environ, avait été oxydée en perdant de l'anhydride carbonique. La matière primitive peut donc être considérée comme composéee de carbonate ferreux, d'un peu de carbonate de calcium et de fibres végétales. Les rapports en poids de ces divers constituants, quand tout le fer est calculé comme $Fe\,CO_3$, sont d'après les quatre analyses:

	II.	III.	IV.	I.
$Fe\,CO_3$	86,8[6]	86,65	86,57	89,1
$Ca\,CO_2$	5,5[2]	5,75	5,80	2,6
Fibres	7,6[3]	7,6	7,63	8,3
	100,0	100,0	100,0	100,0

La sidérose de l'échantillon I provient d'un autre endroit que celle des échantillons II—IV. C'est ce qui explique peut-être la légère différence dans la teneur en chaux. Les analyses démontrent d'ailleurs que la composition de la matière est homogène. Il est à remarquer que la teneur en acide phosphorique est faible, et que les échantillons ne constituent donc pas un mélange de sidérose et de vivianite.

Les fibres qui restent après traitement par l'acide chlorhydrique dilué constituent en grande partie un tissu végétal dont la structure est nettement visible. Ce sont des éléments de parenchyme, des vaisseaux annulaires et spiraux, etc. Le reste est de la matière végétale transformée en humus. Il y a quelques longs filaments cylindriques incolores et très peu de squelettes d'une diatomée. Je ne pus observer de bactéries ferrugineuses; mais je dois abandonner un examen ultérieur de ces circonstances à qui de droit.

Le „*witte klien*" est donc pour près des $^9/_{10}$ une sidérose amorphe gélatineuse, renfermant quelques centièmes de carbonate de calcium et un squelette de fibres végétales.

b. Vivianite.

En quelques endroits, la sidérose s'accompagne de vivianite, de teinte gris bleuâtre ou bleue. La composition de cette substance, qu'on trouve déjà à l'état sec, est la suivante :

Analyse V et VI. La substance, séchée à l'air, perd encore sur l'acide sulfurique 7,2 %.

Desséché sur l'acide sulfurique.		Après défalcation de 10 % d'eau et 1,32 % de matières minérales accessoires.		
		%	% molécul.	Rapport moléculaire.
$Fe\,O_3$	36,10	$Fe_2\,O_3$ 40,78	2,55	1.82, $Fe_2\,O_3$ ou 3,64 $Fe\,O$
P_2O_5	17,57 (17,54 et 17,59)	$P_2\,O_5$ 19,84	1,40	1 P_2O_5
$Si\,O_2$	0,31	Fibres végétales et eau combinée au-delà de 100° 39,38		
Fibres végétales et eau retenue à 100°.	34,88	100,0		
Eau chassée à 100°.	10,13			
Matières solubles et pertes.	1,01			
	100,0			

L'échantillon de vivianite examiné a donc également un squelette de fibres végétales, formant à peu près les $\frac{4}{10}$ de la masse totale. La proportion relative du fer et de l'acide phosphorique permet d'admettre que la composition primitive a été: $P_2O_5.3\,Fe\,O$, mélangé encore de $Fe\,CO_3$. Je n'ai pu trouver la vivianite encore dans son état initial, c'est à dire encore incluse dans la tourbe intacte.

L'analyse de la matière, séchée à l'air et déjà oxydée par conséquent [1]) rend probable qu'elle se compose, avant la modification à l'air, de $P_2O_5.3\,(Fe\,O)$ et $Fe\,O\,C\,O_2$, dans le rapport de 100 molécules du premier corps à 64 molécules du deuxième Les proportions centésimales approchées sont alors:

± 1 % de produits accessoires;
40 „ de fibres;
60 „ de phosphate et de carbonate ferreux (le fer étant combiné pour les $\frac{2}{3}$ à l'acide phosphorique et pour $\frac{1}{3}$ à l'acide carbonique).

c. La substance tourbeuse-mère.

Il importe de savoir si la couche inférieure de la tourbe, le derri (*dargveen* dans le langage des ouvriers), où se rencontrent la sidérose et la vivianite, renferme plus ou moins de fer que les autres couches des hautes-tourbières, et plus ou moins que la tourbe des basses-tourbières de l'alluvium. Déjà la couleur rouge vif des cendres, laissées par les petits foyers sur lesquels les ouvriers font bouillir de l'eau, m'avait permis de remarquer que le derri est plus riche en fer que les autres assises de la même formation. La couche immédiatement supérieure, la „blauwe klien", donne des cendres blanches, qui ne renferment que des traces de fer. Il en est de même de la tourbe légère dite tourbe pour usines (fabrieksturf) et de la tourbe qu'on nomme charbonneuse Certai-

[2]) La détermination de l'oxyde ferreux étant par là sans signification aucune, elle a été négligée.

nes variétés donnent des cendres jaunâtres L'analyse du derri, enveloppant les concrétions de sidérose, montre qu'en effet la teneur en fer des cendres est relativement considérable:

Humidité	96,95.	
Matières organiques		
Fe_2O_3	1,8.	
CaO	0,55	1,25%
MgO	0,09	
P_2O_5	0,09	
SO_3	0,35	
S*	—	
Alcalis et pertes	0,17	
	100,00	

* non déterminé.

Plus de la moitié des 3% de matières minérales se compose donc d'oxyde ferrique. J'avais déjà trouvé jadis, dans une couche de basse-tourbière de 4 m. d'épaisseur à Reeuwijk (près Gouda):

	à 1,3 m.	à 2,7m.
Sable et argile	6,1	4,2
Matières organiques	85,7	89,7
Soufre	1,3	1,0
Cendres	6,9	5,1
	100,0	100,0

Les 6,9 et 5,1% de cendres (CaO, MgO, alcalis, P_2O_5, $NaCl$) renfermaient:

Oxyde ferrique . . . . 0,5 | 0,4;

c'est à dire $^1/_{13}$ de la matière minérale seulement, et $^1/_4$ tout au plus de la quantité d'oxyde que renferme le derri de l'Emmer Compascuum.

Faisons encore remarquer que le derri qui renferme les

concrétions de sidérose repose sur du sable diluvial. La couche supérieure de ce sable, sur laquelle la tourbe a donc pris naissance, s'appelle ici „*klip*". C'est une banc de sable et de gravier, agglomérés par de la limonite et de la silice, et où sont englobées des tiges ou des racines de plantes Ces débris végétaux présentent souvent autour d'eux ou dans leur masse de la vivianite. L'assise à de 2 à 3 décim. d'épaisseur.

II. Mode de gisement de la sidérose et de la vivianite.

La sidérose se rencontre dans la couche inférieure, le derri, des formations de hautes-tourbières qui s'étendent à l'est du Hondsrug (voir ci-dessus). Sa présence s'est trouvée générale jusqu'ici dans l'Emmer Compascuum. Les tourbières de cette région sont limitées à l'ouest par la Runde. Les figures 1 et 2, Pl. I, donnent respectivement une image de la succession des couches de tourbe, en un endroit où j'avais découvert dans une coupe fraîche une série de concrétions de sidérose, et d'une de ces concrétions à une échelle un peu plus grande. La carte (fig. 3) montre les gisements dans l'Emmer Compascuum. La fig. 4 est un exemple de souche d'arbre de l'assise dite à souches qui surmonte le derri.

La base sur laquelle repose la tourbe est ici à 14—15 mètres au-dessus du niveau des eaux à Amsterdam. L'altitude du Hondsrug, en son point le plus élevé, au sud de Nieuw-Dordrecht (à l'endroit où commence l'Oranjekanaal ou canal d'Orange et où le canal de Hoogeveen — Hoogeveenster-kanaal — dessine un angle obtus), est de 18—20 m. L'altitude de l'assise de support de la tourbe augmente vers le sud (vers le Zwarte Meer ou Lac noir) d'un ou deux mètres. C'est aussi dans ce terrain élevé, du Zwarte Meer, que la Runde prend sa source. La rivière se dirige vers le nord, en passant à l'ouest de l'Emmer Compascuum. Toute cette topographie permet, me semble-t-il, de conclure que la couche de

tourbe la plus inférieure a pris naissance dans la partie la plus basse et la plus marécageuse du terrain.

Sur le sable de base ou „klip" repose une couche de derri de 0,5 à 1 m. d'épaisseur. La limite supérieure, autant que nous avons pu l'observer, est très sensiblement horizontale. Ce derri consiste en matière tourbeuse plus compacte et plus dense que celle des tourbes de haute-tourbière. C'est ce qui lui fait donner le nom hollandais de „darg". Elle ressemble beaucoup à la tourbe que l'on extrait par dragage (bagger-turf). Le nom de „darg" est généralement donné aux couches de tourbe qui, en Groningue, reposent sous ou entre les sédiments argileux et sont également formées d'une matière plus dense. Il est donc probable que cette couche s'est formée, sinon dans l'eau, du moins dans un marais, par un processus qui ne s'écarte que fort peu de celui qui se passe dans beaucoup de basses-tourbières, ou lui est même identique.

C'est uniquement dans ce derri qu'ont été trouvées, à ma connaissance, les concrétions de sidérose, et probablement aussi les amas de vivianite.

Ce derri a été surmonté d'une forêt de pins (?), car la couche de tourbe, d'une puissance de 3—4 décim., qui le recouvre actuellement, renferme un grand nombre de souches munies de racines.

La troisième assise, la „blauwe klien", est une vraie formation de haute-tourbière, dont on fait d'excellentes mottes de tourbe. Le dépôt de cette couche a fait probablement périr la forêt.

Là-dessus repose la couche la plus récente, celle de la tourbe grise ordinaire ou tourbe mousseuse. Nous avons observé, en allant du sud au nord, les trois profils suivants (voir *a*, *b*, *c* sur la carte), et, à distance de ceux-ci, un dernier profil (*p*), près du Zwarte Meer. *k*, *k*, sont des endroits où j'ai trouvé entre autres des concrétions de sidérose et *v*, *v* des points où j'ai observé de la vivianite.

	Epaisseur des couches en mètres.					
	a	*b*	*c*		*p*	
Tourbe mousseuse	1,1	0,4	0,75	Tourbe mousseuse	0,8	
Blauwe klien	1,4	0,8	0,3	Tourbe légère *	2,0	
Couche à souches	0,4	0,3	0,25	Couche à souches	± 0,3	Le niveau de l'eau en *b* est indiqué dans la figure.
Derri	0,5	0,95	1,0	Derri	0,8	
	Total 3,4	Total 2,45	Total 2,3		Total 3,9	
Sable de base (klip)		± 0,1^{5}				
Sable diluvial commençant [1]) environ à	14,6 m.	14,2 m.	13,2 m.	* Tourbe dite d'usine (fabrieks-turf).	15,5	

La coupe faite dans la tourbière à l'endroit marqué *b* et dans laquelle nous avons pu observer les concrétions de sidérose, avait une longueur de plus de 50 m. sur 25 m. environ de largeur et 2,3 m. de hauteur.

Dans la tranche mise à nu se voyaient différents nids tels qu'il en a été figurés trois sur un espace de quatre mètres (fig. 1). Ces concrétions faisaient défaut plus loin, en direction orientale, ainsi que dans la paroi sud de la coupe.

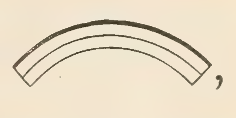
Les dimensions des concrétions sont très variables, et d'ailleurs très irrégulieres. Il s'agit en réalité d'une série de concrétions ou bien de masses ou de filons ramifiés, comme on les voit dans la figure L'un des nids (ou l'une des agglomérations de nids) les plus volumineux, mesurait grossièrement:

en hauteur 1 à $2\frac{1}{2}$ dm.
en longueur (E—W) $\frac{1}{2}$ à $1\frac{1}{2}$ m.
en longueur (N—S) également $\frac{1}{2}$ à ± $1\frac{1}{2}$ m.

[1]) D'après les déterminations de M. Molengraaff.

Cette dernière dimension n'a pu être mesurée, mais a été déduite des mottes de tourbe répandues dans le puits d'extraction et de quelques autres profils observés en passant.

Il vaut la peine d'examiner les mottes que l'on extrait ici. Elles se composent en partie de tourbe, en partie de sidérose devenue rouge vif. Cette dernière est très franchement délimitée d'avec le derri, et comme les deux parties constituantes se contractent inégalement à la dessication, la masse de tourbe prend la forme ci-contre, et présente un arc rouge et un arc noir.



Que des gisements de sidérose amorphe ne sont pas rares dans l'Emmer Compascuum, c'est ce que jai pu observer en *k*, *k*, etc., le long d'une tranchée d'exploitation. Partout se montraient les taches rouges dans le derri de base [1]).

La vivianite se présente également en amas. Seulement je n'ai pu l'observer en place, c'est à dire dans la tourbe-mère; j'ai dû me contenter des mottes déjà desséchées que l'on avait extraites depuis peu du derri et entassées. Je conclus de mes observations que la vivianite se rencontre en compagnie de la sidérose ou dans sa masse, souvent dans des fragments de tige ou de racine ou à leur surface. M. Molengraaff possède un échantillion dans lequel quelques rameaux se détachent en bleu vif sur la masse devenue rouge de la sidérose. C'est ainsi encore que j'ai observé dans la couche arénacée dite „klip", entre les particules de sable ou de minerai de fer, des tiges et des racines colorées en bleu par la vivianite. L'axe des tiges s'est métamorphosé en ce minéral; elles ont servi en quelque sorte de filons dans lesquels la vivianite s'est déposée. Mais souvent on trouve aussi dans le derri des îlots de la même matière, et l'on reçoit l'impression qu'une portion de la sidérose s'est transformée en vivianite.

---

[1]) M. le Dr. A. Borgman, dans sa thèse inaugurale sur »les hautes-tourbières dans les Pays-Bas" (1890), dit que la »witte klien" est caractéristique pour les tourbières du Sud-Est de la Drenthe.

Je l'ai rencontrée en divers endroits dans l'Emmer Compascuum. M. Molengraaff a également observé de la vivianite et de la limonite dans des terrains débarrassés de leur couverture de tourbe à Roswinkel. On peut donc en conclure que ce minéral est généralement répandu dans le derri de base, qui s'étend sans le moindre doute, en Drenthe, jusque Roswinkel.

Les limites du derri ne sont pas encore fixées. Il est probable qu'il se termine à l'est du Hondsrug, contre le substratum diluvial qu'il recouvre ailleurs. Ce fait a déjà été signalé plus haut [1]). On ne connaît pas davantage la limite exacte des gisements de sidérose et de vivianite concrétionnées.

III. Causes de formation.

C'est donc dans la région plus basse, formant probablement un bassin relativement aux terrains plus élevés environnants. que le derri a pris naissance. Le marécage a donc dû être ici le théâtre d'un grand mouvement de fer. Ce qui le prouve, c'est: 1° la présence de limonite et de vivianite dans le klip (sable de base); 2° les concrétions de sidérose et de vivianite dans le derri, 3° la teneur relativement élevée en fer du derri lui-même.

En présence de phénomènes d'accumulation si importants, on s'aperçoit de suite à quel point les anciennes explications sont insuffisantes. On admettait généralement: 1° la réduction de l'oxyde ferrique à l'état de carbonate ferreux sous l'influence des matières végétales en train de se transformer en humus; 2° la dissolution du carbonate ferreux dans l'eau chargée d'anhydride carbonique; 3° le dépôt de cette même substance par l'accès d'oxygène de l'air, sous forme de limonite.

Il s'agira d'abord de rechercher les causes grâce auxquelles une si grande quantité de fer a été amenée en cet endroit à

[1]) A Nieuw-Dordrecht p. ex. on ne trouve plus de derri.

l'état dissous, et par quelles voies cet apport s'est fait. On examinera ensuite quelles circonstances ont pu provoquer le dépôt et par conséquent l'accumulation de ce fer sous la forme de sidérose gélatineuse et de vivianite, et pourquoi ce dépôt s'est fait en des points déterminés. On recherchera donc en somme: les causes et les voies d'apport, de métamorphose et de dépôt en certains endroits.

Bien qu'il s'en faille encore de beaucoup que ces causes soient découvertes, on me permettra de formuler ici quelques questions que l'on peut utilement se poser dans le but d'arriver à une explication du phénomène.

La couche de tourbe qui renferme la sidérose est dans son ensemble plus riche en fer que les couches qui la recouvrent, et plus riche aussi que celles du reste de la tourbière d'Emmen. Il faut donc que ce fer ait été apporté d'ailleurs. Or, comme la base des dépôts de tourbières, dans l'Emmer Compascuum, est plus profondément située que celle des terrains environnants, il semble logique d'admettre que le fer ait été probablement amené des dépôts arenacés environnants, de niveau plus élevé.

Quant aux voies par lesquelles l'apport s'est fait, faut-il considérer comme telles le substratum des tourbières? Le sable dit „klip" recouvre des sédiments également arénacés, et meubles. Ou bien le fer en dissolution (sous forme de carbonate ferreux acide) a-t-il été apporté par les eaux de surface? C'est-à-dire qu'il aurait pénétré par en-dessus dans les couches tourbeuses, et que la formation de la tourbe l'y aurait retenu?

La sidérose a-t-elle pris naissance en même temps que la tourbe, ou s'est-elle formée plus tard dans la tourbe déja existante, avant ou après le dépôt des nouvelles couches de tourbe superposées? Une cause quelconque a-t-elle commencé par retenir le carbonate ferreux acide, à mesure qu'il était apporté, pour l'emmagasiner ensuite après oxydation, et une deuxième cause a-t-elle alors retransformé l'oxyde ferrique

formé en carbonate ferreux insoluble? Ou bien ce dernier corps s'est-il formé d'emblée et en place?

Toutes ces questions touchent de près celle de savoir quel est l'agent de l'accumulation et de l'oxydation ou la réduction du fer.

On se demandera naturellement s'il y a ici des organismes en jeu. Si l'on pouvait en admettre l'influence, peut-être pourrait-on expliquer le fait remarquable de l'existence dans la masse même de la tourbe de cavités remplies de sidérose. Ces masses, de volume différent et ramifiées, qui s'étendent de toutes parts comme en des filons — voir la figure — ne possèdent plus que $^{1}/_{10}$ de fibres tourbeuses. On ne peut s'empêcher de songer à une colonie d'organismes qui s'est développée en absorbant, peut-être en déposant de nouveau, du fer, et qui a en même temps refoulé ou peut-être fait disparaître la tourbe (en n'en laissant que quelques rares fibres). Mais il reste encore à décider si cette formation est contemporaine de la formation des tourbières. Ou bien l'oxyde ferrique est-il un produit initial, qui plus tard, quand la couche tourbeuse a été complètement isolée de l'oxygène atmosphérique, a été de nouveau réduite à l'état de carbonate ferreux? Comme je l'ai déjà dit plus haut, je n'ai pu découvrir dans la sidérose de restes de bactéries du fer. Si cette observation était exacte, il en résulterait, dans l'hypothèse précédente, que les organismes se sont décomposés ultérieurement, le produit de leur activité, l'oxyde ferrique, étant transformé en sidérose.

Il faut également expliquer la formation de vivianite, telle qu'elle accompagne celle de sidérose. Il faut pour cette formation des organismes, des tissus animaux mous et des coquilles, des squelettes et des cuirasses, qui ont pu fournir l'acide phosphorique. Or la vie animale est richement représentée dans les tourbières, à certaines périodes de leur formation; et en vertu de notre hypothèse, la couche qui renferme

la sidérose et la vivianite est une formation de basse-tourbière [1]). Le phosphate calcique des organismes est, comme on sait, leur constituant le plus stable, plus stable même que le carbonate de calcium. C'est ce que prouve la formation de couches de calcaire phosphaté aux dépens de calcaires, coralliens et autres. Ce phosphate calcique peut avoir donné par décomposition avec la sidérose de la vivianite. Le phosphate d'ammoniaque, qui prend naissance par la décomposition lente de restes animaux, peut avoir exercé la même action [2]). Je ne crois pas improbable que la vivianite ait pris naissance plus tard par simple métamorphose chimique (sans le concours d'organismes), aux dépens de la sidérose et du phosphate de calcium que les animaux ont abandonné, après avoir vécu dans la basse tourbière lors de sa formation.

Quant à la sidérose elle-même, il n'a pas encore été fait, à ma connaissance, de recherches tendant à montrer que la métamorphose de l'oxyde ferrique en carbonate ferreux doive être attribuée à l'action d'organismes [3]). Il est bien démontré au contraire que le fer est localement accumulé sous l'influence d'êtres vivants, notamment par les microbes Leptothrix et Crenothrix, qui contiennent du fer (connus sous le nom de bactéries du fer). Ils appartiennent aux formes les plus simples soit des Algues soit des Champignons. Il est établi que ces organismes vivent dans le sol et dans l'eau, jusqu'à

---

[1]) M. Molengraaff m'a rapporté avoir vu dans les petites îles des marais de tourbières à Kortenhoef (Hollande septentrionale) de vrais récifs de Dreissenia polymorpha, qui s'étaient agglomérés par leur byssus en masses compactes, et établis sur des tiges et des racines.

[2]) M. Gautier (*Comptes rendus.* T. 126. 1893. pp. 1274 et 1491) fixe l'attention sur ces décompositions. Il a pu transformer en $P_2O_5.3FeO.6H_2O$ de la *sidérose en cristaux* des Pyrénées, en la traitant pendant 200 heures à 83° par le phosphate d'ammonium. La vivianite blanche ou verdâtre naturelle a, d'après Gautier, la composition $P_2O_5.3\,Fe\,O\,8\,H_2O$.

[3]) Ceci me fut confirmé par une communication verbale de M. le professeur Beyerinck à Delft.

une profondeur de 20 mètres. On les rencontre même dans les conduites d'eau souterraines [1]). Ces microbes accumulent dans leurs gaînes gélatineuses le fer dissous dans les eaux du sol sous forme de carbonate ferreux acide, forme sous laquelle le fer circûle donc dans les conduites. La quantité de métal ainsi accumulé est très considérable relativement au poids des filaments microbiens.

Quand les organismes se trouvent dans des eaux ferrugineuses mises à l'abri de l'air, ils attirent peu à peu la totalité du fer dissous, et celui-ci s'accumule sous forme d'oxyde au fond du vase [2]). Tolomei trouva régulièrement des bactéries du fer (p. ex. Leptothrix ochracea Kützing) dans les eaux ferrugineuses. On n'est pas d'accord sur les réactions chimiques qui sont ici en jeu. M. Winogradsky [3]) admet que les microbes oxydent dans leur protoplasme le $Fe\,O$ absorbé et le transforment en $Fe_2\,O_3$. M. Molisch [4]) au contraire n'a pu observer de fer dans le protoplasme, mais pense que le fer est accumulé dans les gaînes gélatineuses des cellules, et que l'oxydation de l'oxyde ferreux en oxyde ferrique est un phénomène secondaire.

On voit donc que les phénomènes de métamorphose subis par le fer dans l'organisme des bactéries du fer ne sont pas encore suffisamment définis et réclament une étude complètement nouvelle [5]). Néanmoins il est constant que ces organismes

---

[1]) Voir Bakhuis Rooseboom, Onderzoek der Arnhemsche Waterleiding, 1892.

[2]) Tolomei, *Zeitsch. f. anorg. Chemie*, Bd. 5, p. 102.

[3]) *Botan. Zeitung*, 1888, p. 260.

[4]) Die Pflanzen in ihren Beziehungen zum Eisen. Jena. 1892.

[5]) Un observation, faite il y a quelque temps par M. N. van der Sleen, et qu'il m'a gracieusement communiquée, me semble intéressante:

Un puits d'essai de la distribution d'eau de la ville d'Amsterdam, foré dans les dunes sur la route de Zandvoort, fut aménagé comme suit. A une profondeur de 12 mètres environ au-dessous du niveau du sol fut placé un tuyau d'aspiration en fer, percé de trous dans sa partie inférieure. Ce tuyau était entouré d'abord d'une couche de gravier, puis d'une couche

fixent le fer et que ce fait constitue une cause probable d'accumulation, même à des profondeurs considérables, et à l'abri de l'air. Il est donc désirable de chercher ces organismes dans les tourbières basses et marécageuses; et quand on les aura découverts, d'étudier leur mode de développement.

S'il se montrait que cette cause d'accumulation est la vraie, il en résulterait que la formation de la sidérose amorphe aux dépens de cet oxyde ferrique est un phénomène secondaire (en milieu alcalin), qui se serait accompli plus tard dans la tourbe, à l'abri de l'air, et sans le concours d'organismes. C'est ce qui se passe encore lors de la formation de vivianite à côté de la sidérose, aux dépens des restes de parties molles et des coquilles ou carapaces d'autres organismes ayant vécu au même endroit.

---

de sable grossier et finalement d'une couche de sable fin (le diamètre total de ces enveloppes étant de 6 décim.).

Dans le tuyau d'aspiration descendait un tube de sondage en zinc (diam. 0,4 décim.), muni inférieurement d'un petit seau (longu. 2 décim.) qui s'adaptait parfaitement aux parois du tuyau extérieur, et servait à retenir le sable. A 3 décim. environ au-dessus du niveau du sol, le tuyau d'aspiration était recourbé, et menait vers une pompe aspirante et foulante, placée à 2 m. de distance environ, et débitant 40 m³. en 24 heures. Un peu au-delà de la courbe du tuyau il y avait un robinet hermétiquement fermé, par lequel on pouvait laisser écouler de l'eau à l'abri complet de l'air. Quand la pompe eût fonctionné deux semaines durant, jour et nuit, le puits fut ouvert et le tuyau de sonde ramené à la surface. L'examen *immédiat* montra que ce tuyau était recouvert extérieurement sur toute sa longueur d'une matière un peu gélatineuse brun-rougeâtre, épaisse en certains endroits de plus de 5 ctm. Le seau était entièrement rempli de cette même matière (et d'eau), et ne renfermait presque pas de sable.

La matière brun-rougeâtre était peu cohérente *et présentait dans l'intérieur de la masse la même couleur brun-rougeâtre*. L'exposition à l'air ne rendit pas la teinte sensiblement plus vive.

Cette expérience (au bout de quinze jours d'extraction d'eau continue) fut encore répétée à deux reprises avec le même résultat. Avant l'arrêt définitif de la pompe, il fut recueilli une certaine quantité d'eau pour l'analyse, avec toutes les précautions possibles pour empêcher l'accès de l'air. La

Voici donc les résultats auxquels cette étude a conduit:

La matière dite „witte klien” est une sidérose amorphe, fortement hydratée, consistant en près de 90% de carbonate ferreux avec quelques centièmes de carbonate de calcium, et 10% de fibres végétales.

Elle se rencontre en concrétions ramifiées sous forme de veines, de 1½ m. de longueur tout au plus et 1—3 décimètres d'épaisseur. L'endroit où on les trouve est la couche inférieure (le derri) des tourbières-basses enclavées dans la

---

matière gélatineuse brun-rougeâtre consistait essentiellement en oxyde ferrique et en Leptothrix ochracea.

La composition se déduit des analyses suivantes:

Matière brun-rougeâtre.		Eau (incolore, inodore, et limpide).		
	%	milligr. au litre.		
Fe_2O_3	71,6	Fe_2O_3	8,6	uniquement sous forme de carbonate ferreux acide.
Perte à la calcination	18,7	$CaCO_3$	196,4	
$CaCO_3$	2,7	$CaSO_4$	184,2	
FeS	0,8	$NaCl$	87,8	
ZnO	3,5	NH_3 (d'albuminoïdes)	0,10[7]	
Sable	2,4	NH_3	0,48[7]	
	99,7	N_2O_5	0,0	
Le seau seul renfermait à peu près 80 gr. de matières fixes.		N_2O_3	0,0	
		Perte à la calcination	27,4	
		Constituants divers	± 14,6	
			519,6 mgr.	
		Teneur en oxygène	0	
		CO_2 non déterminé.		

Il faut donc conclure de cette expérience que le Leptothrix avait em-

formation des hautes-tourbières du sud-est de la province de Drenthe. Le tourbe-mère elle-même est plus riche en oxyde ferrique que les autres couches de la formation et que les basses-tourbières en général. Le derri est situé dans une partie du diluvium de faible altitude relative. Dans la sidérose et à côté d'elle se rencontre beaucoup de vivianite, et les conditions du gisement plaident en faveur d'une métamorphose de la sidérose en vivianite.

Il est hautement désirable qu'on examine de plus près l'altitude du substratum diluvial des diverses parties des tourbières dans le Sud-est de la province de Drenthe; l'épaisseur, la qualité, et la composition des diverses couches de tourbe ainsi que leur délimitation. On ne doit pas oublier que l'explication de l'origine de nos hautes-tourbières, même après les travaux de MM. Lorié, Borgman et autres, est encore très-incomplète et réclame des recherches sérieuses.

Leyde, Laboratoire de Chimie inorganique
de l'Université.

---

prunté de *l'oxyde ferreux* à de l'eau privé d'oxygène, et que le métal a été retrouvé sous forme *d'oxyde ferrique*. Peut-on bien admettre que dans ces conditions l'oxygène atmosphérique ait accompli cette oxydation? M. Van der Sleen est d'avis que dans cette expérience aucune trace d'oxygne atmosphérique ne pouvait pénétrer jusqu'au tube d'aspiration ou au seau.

L'eau était, en effet, privée d'oxygène, et outre l'oxyde ferrique il a été trouvé un peu de sulfure ferreux, produit de réduction d'une bactérie anaérobie, ainsi que M. Beyerinck l'a démontré récemment (*Arch. Néerl.* T. XXIX, p. 233).

Cette expérience vient donc corroborer l'hypothèse que le fer, absorbé par le Lephothrix ochracea sous forme de carbonate ferreux acide, est remis en liberté à l'état d'oxyde ferrique.

LE PALLADIUM ET L'HYDROGÈNE

PAR

C. HOITSEMA.

Il y a quelques années, en soumettant à un examen plus attentif les résultats des recherches de MM. Troost et Hautefeuille sur l'hydrure de palladium, M. Bakhuis Roozeboom acquit la conviction que nos connaissances sur les relations entre le palladium et l'hydrogène laissaient encore beaucoup à désirer. Il entreprit donc une étude, qui fut toutefois interrompue par d'autres travaux. M. van Bemmelen, de son côté, se trouvait conduit, par ses recherches sur les phénomènes d'absorption chez les corps colloïdes, à douter de l'individualité de l'hydrure de palladium. Sur la demande de ces Messieurs, je me mis en devoir de continuer l'étude commencée.

Je remplis un agréable devoir en présentant à M. Bakhuis Roozeboom mes vifs remercîments pour l'appui bienveillant qu'il m'a prêté.

Il sera nécessaire, avant de passer à l'exposé de mes recherches et de celles de M. Bakhuis Roozeboom, et afin de rendre plus claires les considérations auxquelles elles donneront lieu, de passer en revue les phénomènes auxquels on peut s'attendre dans l'équilibre entre un gaz et un corps solide qui l'absorbe, en formant soit une soit plusieurs combinaisons déterminées ou solutions solides.

Je partirai de la règle des phases de Gibbs, dont les conséquences ont été déduites dans le cas actuel par M. Bakhuis Roozeboom, mais non encore publiées jusqu'ici.

§ 1. Aperçu général des équilibres possibles entre un corps solide (S) et un gaz (G).

A. *G et S peuvent former une ou plusieurs combinaisons chimiques.*

I. Partons de S, la quantité de G croissant depuis 0. Il peut se former par exemple une combinaison G_nS ($n <$ ou > 1), qui pour chaque température possède une tension de dissociation déterminée. La fig. 1 donne une représentation de la variation de tension, à une température déterminée, quand la quantité du gaz occlus dans le corps solide varie. La première portion de gaz mise en œuvre pourra faire monter la tension de 0 à p, tension de la combinaison qui prendra naissance. Aussitôt que cette tension est atteinte, apparaît à côté de G et S une nouvelle phase solide G_nS. De plus, la tension reste constante, en vertu de la règle des phases de Gibbs, quand l'apport de gaz continue, le long de l'espace ab, indépendamment du rapport des quantités de chacune des phases (deux substances, G et S; trois phases: G, S et G_nS). Si la quantité totale de S en présence est transformée en G_nS, et qu'il existe encore une autre combinaison G_mS ($m > n$), la tension, quand l'apport de gaz continue encore, s'élèvera, et d'abord sans absorption, jusqu'à la valeur p', tension du nouveau composé. Du moment que la tension p' est atteinte, la métamorphose de G_nS en G_mS commence; mais aussi longtemps que le premier de ces corps est en présence, la tension reste encore une fois constante; ceci a donc lieu le long de l'espace cd. Si enfin la quantité

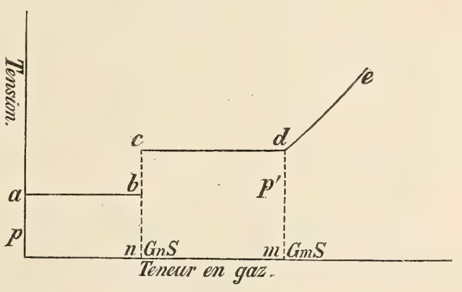


Fig. 1.

totale de gaz absorbée devient ce qu'il faut pour transformer complètement G_nS en G_mS, et si G_mS représente la combinaison [1]) de teneur maxima en G, il resterait encore comme hypothèse possible la formation d'une solution solide de G dans G_mS. Dès lors, à partir du point *d*, le nombre des phases est à nouveau diminué d'une unité, et la cause de la constance de la tension est supprimée. La courbe de tension consiste donc dans ces circonstances en une ou plusieurs portions horizontales, dont la dernière peut finalement passer à une portion ascendante, et ceci d'une manière brusque.

Si l'on élevait la température, les portions horizontales *ab*, *cd*, pourraient se déplacer dans le sens vertical; mais leurs points initiaux et terminaux, qui correspondent à des combinaisons chimiques définies, conservent à des températures différentes les mêmes valeurs d'abscisses, c'est à dire la même teneur en G.

II. La première portion de G se dissout dans S. Une combinaison G_nS prend naissance quand la teneur en G acquiert

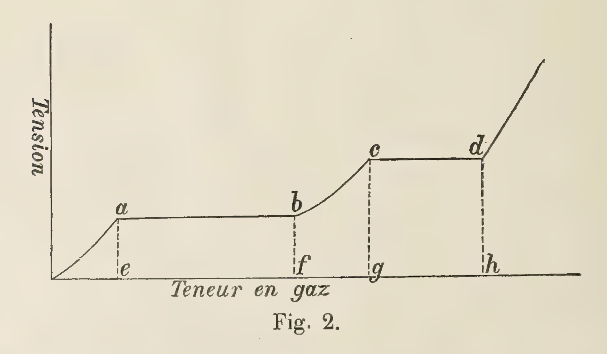


Fig. 2.

une certaine valeur, variable avec la température. Soit *e* cette teneur, à une température donnée (fig. 2). La tension s'élève depuis 0 jusqu'à une certaine valeur *ea*, à mesure que la

1) S'il pouvait y avoir plusieurs combinaisons encore entre G et S, le nombre des portions horizontales de la figure 1 augmenterait naturellement.

teneur en G augmente. Entre a et b, la tension demeure constante, jusqu'à ce que toute la quantité de solution solide soit transformée en G_nS. Si diverses combinaisons sont possibles entre G et S, le même processus peut se répéter (comme dans la fig. 2). Et si enfin le système entier s'est métamorphosé en la combinaison de teneur maxima en G (h par exemple), ce dernier corps pourrait encore dissoudre une plus grande quantité de G, ce qui ferait monter la courbe à partir du point d. Les projections e, g, etc. de a, c, etc., correspondant aux compositions des solutions solides, capables d'exister à côté des combinaisons, changeraient de place quand la température varie. Mais il n'en serait pas de même de f, h, etc., les projections de b, d, etc., qui représentent la composition des combinaisons.

Cas étudiés de I et II, dont il est incertain s'il faut les ranger dans I ou II. $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$, étudié par Debray en 1867; premier exemple d'un corps solide qui se décompose en un autre corps solide et un gaz. Le gaz mis en liberté possède, à chaque température déterminée, une tension déterminée, indépendante du degré de dissociation du corps solide et de sa masse. C'est là la propriété caractéristique de ce cas de la dissociation. Un très petit nombre de déterminations démontra à Debray l'applicabilité de ce principe au cas de $CaCO_3$. MM. Weinhold[1]) et Raoult[2]) furent conduits plus tard à des résultats en partie contraires à la règle énoncée. M. Le Chatelier détermina, en se servant d'une méthode de lecture des températures plus parfaite, la relation entre la tension de dissociation et la température. Il put ainsi donner certaines raisons de l'existence des écarts observés. Diverses variétés de $CaCO_3$ p. ex. montrèrent, à la même température, finalement la même tension;

---

[1]) *Poggendorf's Annalen*, Bd. 149. 1879. p. 221.

[2]) *Comptes-rendus*. T. 92. 1881. p. 189.

mais nullement avec la même rapidité Souvent l'équilibre n'est que très lentement atteint, ce qui sans le moindre doute a été le cas entre autres dans les expériences de M. Raoult, vers la fin de l'absorption de CO_2. La détermination complète de la tension de dissociation, sous température constante, dans le domaine entier compris entre $Ca\,O$ et $Ca\,CO_3$, réclamerait beaucoup trop de temps. Il y a toutefois d'autres groupes de corps dissociables dont l'étude ne présente pas de si nombreuses difficultés.

Sels avec eau de cristallisation. Ceci est un domaine souvent exploré. Mitscherlich, Debray [1]), G. Wiedemann [2]), Precht et Kraut [3]), Naumann [4]) firent des recherches qui confirmèrent en partie la loi de dissociation citée, mais en partie aussi se trouvèrent en contradiction avec elle. Cependant, après que Pareau [5]) eût montré que la raison des résultats contradictoires devait être cherchée dans les observations souvent fort mal faites, il fut établi finalement que la tension d'un hydrate, à une température déterminée, ne varie pas pendant une certaine période quand il y a perte d'eau. Mais brusquement, à un moment donné, elle tombe à une valeur plus faible qui demeure constante, et appartient à un hydrate avec moins de molécules d'eau de cristallisation. Enfin M. Andreae démontra expérimentalement, par une méthode particulièrement simple [6]), que la courbe de tension pour un hydrate déterminé a un trajet non approximativement, mais rigoureusement horizontal. M. Frowein avait trouvé auparavant [7]) que la chaleur de formation d'un hydrate, déterminée au calorimètre, correspond exactement à la quantité

---

1) *Compt. rend.* T. 66. 1868 p. 194.
2) *Poggend. Annal.* Jubelb. 1874 p. 474.
3) *Liebig's Annal* Bd. 178. 1875, p. 129.
4) *Ber. d, d. chem. Ges.* Bd. 7, 1874, p. 1573.
5) *Wiedem. Annal.* Bd. 1, 1877, p. 39.
6) *Zeitschr. f. physikal. Chem.*, Bd. 7, 1891, p. 241.
7) *ibid.*, Bd. 1, 1887, p. 5.

de chaleur calculée, par voie thermodynamique, au moyen des variations de la tension de dissociation en fonction de la température.

Les *combinaisons ammoniacales* de différents sels, étudiées d'une manière approfondie surtout par Isambert [1]), se comportèrent d'une manière tout à fait analogue. Si l'on fait le tracé des courbes de tension, pour chaque température déterminée et une teneur en gaz variable, ces courbes se montrent composées de diverses portions horizontales. La dernière de celles-ci (au moins chez plusieurs sulfates) se continue en une portion ascendante, à la suite d'une nouvelle absorption de NH_3, sans que celle-ci occasionne toutefois la formation d'une combinaison nouvelle. A cause de leur importance, surtout au point de vue de la théorie de la dissociation, M. Horstmann [2]) répéta les expériences sur l'absorption de NH_3 par $Ag\,Cl$, et il put confirmer la propriété générale déjà signalée plus haut.

La „combinaison" Pd_2H de MM. Troost et Hautefeuille sera l'objet d'un examen spécial.

Dans toutes les combinaisons qui viennent d'être signalées, le corps solide n'exerce pas par lui-même de tension appréciable. Quand cela a lieu, les phénomènes se compliquent. Je négligerai ce cas particulier.

III. Hypothèse: Une combinaison G_nS est susceptible d'existence concurremment avec deux espèces de solutions solides de G dans S, p. ex. SG_l et SG_m $(l < n < m)$. Partant de la phase solide S, la tension s'accroît depuis 0, quand on ajoute G, jusqu'à une certaine valeur, atteinte pour une composition SG_l de la solution solide. Cette valeur, c'est la dans la fig. 3. En ce moment la combinaison SG_n prend naissance $(n > l)$; la tension devient et demeure provisoirement constante.

---

[1]) *Compt. rend.*, T. 66, 1863, p. 1259; T. 70, 1870, p. 456

[2]) *Ber. d. d. chem. Ges.*, Bd. 9, 1876, p. 749.

En effet, il y a en ce moment trois phases en présence. L'apport du gaz provoque la décomposition de SG_l en SG_n. Ce n'est qu'après la métamorphose de toute la matière en SG_n et quand le nombre des phases est encore diminué d'une unité (par disparition de la solution solide saturée SG_l), que la tension peut de nouveau s'accroître. Elle s'élèvera alors, sans qu'il y ait absorption, à la valeur *nc*. A partir de ce moment prend naissance SG_m, une autre solution solide saturée de G dans S, concurremment avec laquelle peut encore exister SG_n, la combinaison chimique. La nouvelle tension persiste aussi longtemps que SG_n n'est pas complètement transformé en la solution SG_m. Quand la dernière portion de SG_n a disparu, la tension peut s'accroître de nouveau, aussi longtemps que la teneur en gaz augmente en partant de la valeur *m*.

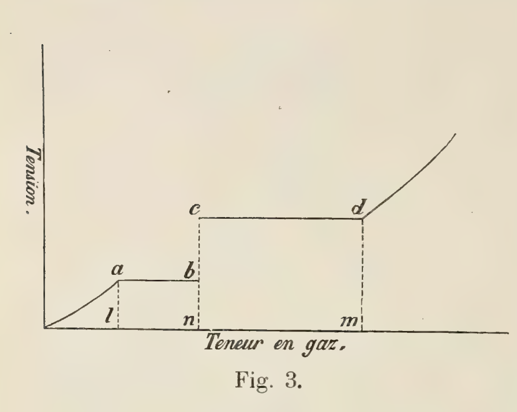


Fig. 3.

Le schéma précédent est fondé sur l'analogie avec la manière d'être d'une solution solide binaire, en présence de solution liquide. On sait qu'à des températures inférieures au point de fusion de la combinaison, cette dernière est susceptible d'existence en même temps que deux espèces de solutions, contenant un excès de l'un des deux constituants. Quand l'un de ces constituants n'a pas de tension de vapeur appréciable (comme par exemple les hydrates salins), la courbe des tensions doit présenter un trajet analogue à celui montré par la fig. 3. Cependant, même dans le cas d'un hydrate salin et d'une solution saline, le trajet de la courbe de tension de vapeur d'eau n'est jamais déterminé dans son ensemble. On trouve dans le travail de M. Bakhuis Roozeboom sur les tensions de

vapeur des solutions saturées d'hydrates du chlorure ferrique (*Arch. Néerland.*, T. XXVII, 1893, p. 52), des indications qui pourront rendre service dans la construction d'une pareille courbe.

Quelques rares couples salins, donnant tout aussi bien du sel double que deux espèces de cristaux mixtes (voir les travaux de M. Retgers) offrent l'exemple d'une combinaison solide coëxistant avec deux espèces de solutions solides. Si ces sels étaient hydratés, on pourrait songer à étudier la relation entre la tension de vapeur d'eau et les proportions du mélange. Il n'a pas été fait jusqu'à présent d'étude de cette nature.

B. *G et S ne forment pas de combinaison chimique.*

I. Le gaz *G* se dissout dans le corps solide en donnant une solution solide: il y a constamment en présence deux corps en deux phases. A chaque températnre correspond donc pour chaque concentration du gaz dissous une autre tension. Il n'y a pas moyen de déduire, de la règle des phases, des données plus complètes sur la forme de la courbe des tensions.

Cas examinés. L'occlusion des gaz dans les corps solides, sans formation de combinaisons chimiques, phénomène pour lesquel on a proposé le nom d'„adsorption", a souvent été étudié. Nous ne citerons ici que les recherches faites sur un seul gaz et un seul corps solide. Après Fontana, Marozzo, Rouppe et Norden, ce fut surtout de Saussure [1]), qui institua des recherches très complètes sur l'adsorption des gaz par le charbon, étude qui plus tard a été souvent reprise. Le fait que des quantités relativement considérables de gaz sont occluses par le charbon explique pourquoi les recherches ont porté si souvent sur ce corps. Mais un inconvénient du charbon comme objet d'étude dans ces expérien-

[1]) *Gilb. Ann.* Bd. 47, 1814, p. 113.

ces, c'est la qualité si peu définie de la matière, le peu de constance de ses propriétés suivant sa provenance. Parmi les auteurs qui entrent ici en ligne de compte, il faut citer Favre et Silbermann, Smith [1]), Hunter [2]), Chappuis [3]), Joulin [4]) et Kayser [5]), dont les trois derniers déterminèrent l'influence des variations de température et de tension du gaz. Les courbes qui représentent, pour une température déterminée, les quantités de gaz absorbé à des tensions différentes, sont en général convexes du côté de l'axe des concentrations, et ne s'écartent parfois pas beaucoup d'une ligne droite. Parmi les auteurs qui ont employé d'autres corps solides que le charbon, dans leurs expériences sur des gaz occlus ou „superficiellement" condensés, il faut citer Magnus [6]), Jamin et Bertrand, Chappuis [7]), Kayser [8]), Bunsen [9]) qui opérèrent avec du verre. Graham, Dumas, Troost et Hautefeuille, Müller, Cailletet, se servirent de divers métaux On trouvera une liste de la plupart des travaux sur l'absorption de l'hydrogène par les métaux dans la thèse inaugurale de M. Kooy: Stabiliteit der waterstofverbindingen; Amsterdam 1893.

II. Le gaz forme avec le corps solide une solution solide, qui se résout en ses constituants au delà d'une certaine concentration, en donnant une deuxième solution plus concentrée

Dans le cas de solutions de gaz ou de liquides, on connaît la formation de deux solutions l'une à côté de l'autre,

---

1) *Liebig's Ann* Supp. Bd. 2, 1863, p. 262.
2) *Phil. Magaz.* 1863 et 1865. *Journ. Chem. Soc.* 1865–1872.
3) *Wiedem. Ann.* Bd. 12, 1881, p. 161
4) *Ann. de chim. et de phys.* 5e série. T. 22, 1881, p. 398.
5) *Wiedem Ann.* Bd. 12, 1881, p. 526.
6) *Poggend. Ann* Bd. 89, 1853, p. 604.
7) *Wiedem. Ann.* Bd. 8, 1879. pp. 1 et 673.
8) *Wiedem. Ann.* Bd. 14, 1881, p. 450.
9) *Wiedem. Ann.* Bd. 20, 1883, p. 545

chacune d'une concentration définie à une température déterminée. Ces phénomènes ont été étudiés à de nombreux points de vue. On peut maintenant, comme pour ces phénomènes, construire un schéma tel que celui de la fig. 4 pour les phénomènes correspondants dans la formation de solutions solides. On négligera encore une fois la tension de vapeur du corps solide.

La tension de vapeur commence par croître à partir de 0 jusque *ca*, tandis que la concentration du gaz absorbé passe de 0 à *c*. Passé cette limite, l'absorption ultérieure de gaz conduit à la formation d'une deuxième solution solide de concentration *d*, à côté de celle de concentration *c*. La tension demeure constante et égale à $ca = db$, jusqu'au moment où toute la première solution est métamorphosée en la deuxième. Jusqu'à ce moment toutefois, elles coëxistent.

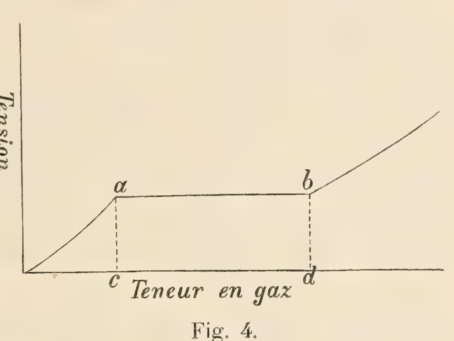


Fig. 4.

Plus tard la tension peut de nouveau s'accroître, en partant de *b*; la solution *d* augmente sa teneur en gaz.

Dans cette représentation, la courbe des tensions passe très brusquement, en *a* et en *b*, à la portion moyenne horizontale. Les limites *c* et *d* des compositions coëxistantes se déplaceront avec la temperature. Comme elles se rapprochent ainsi de plus en plus, il pourrait finalement exister une température à laquelle il n'y aurait plus de lacune dans la série des mélanges, et où le schéma de la fig. 4 passerait à celui du cas précédent (B. I), c'est à dire une courbe continue.

On a, dans ces dernières années, fréquemment étudié les séries de mélanges de solutions solides, présentant une lacune variable avec la température, dans les cas de cristaux mixtes isomorphes et isodimorphes (MM. Retgers, Bakhuis Roo-

zeboom, etc.). Cependant on n'a dans aucun de ces cas examiné le trajet de la courbe des tensions (p. ex. la courbe de la tension de vapeur d'eau dans les cristaux mixtes de sels).

§ 2. Expériences de MM. Troost et Hautefeuille sur le palladium et l'hydrogène.

La propriété du palladium, d'absorber des quantités considérables d'hydrogène, engagea Graham à étudier ce phénomène de plus près. Il trouva que les quantités absorbées étaient très variables, et dépendaient de la nature du métal (en feuille, en fil, en éponge), ainsi que du mode de production de l'hydrogène. Il n'examina pas l'influence de la tension du gaz; il étudia au contraire dans ses grands traits l'influence des variations de la température. L'absorption la plus forte constatée par Graham (sur 1 atome de *Pd* environ 0,77 atome *H*), lui semblait sans doute pouvoir faire songer à une combinaison *PdH* possible ; cependant, à son avis, l'hydrogène était fortement condensé, sans autre modification, entre les molécules du palladium.

Dans l'intention d'établir définitivement la nature de l'action de l'hydrogène sur le palladium, MM. Troost et Hautefeuille [1]) étudièrent la tension gazeuse présentée par le palladium chargé d'hydrogène, à diverses températures et pour des quantités variables de gaz oculus. Ils se proposaient de décider si l'équilibre en question devait se ranger dans le groupe A ou le groupe B. C'est ce que devait démontrer le trajet de la tension gazeuse, la température restant invariable, quand la teneur en gaz du métal varie. Le résultat obtenu fut que l'hydrogène et le palladium forment une combinaison $Pd_2\,H$, corps qui lui-même est encore capable d'absorber de l'hydrogène.

Si l'on soumet les observations des auteurs à un examen plus attentif, on arrive aux résultats qui suivent. Une faible

---

[1]) *Ann. de Chim. et de Phys.* Série 5, Tome 2, 1874, p. 279.

absorption d'hydrogène fait que la tension ne prend pas tout de suite, mais peu à peu, une certaine valeur, qui demeure sensiblement la même, la température restant invariable, à des teneurs en gaz croissantes. Une forte augmentation de tension ne se fait sentir qu'à une teneur en hydrogène équivalant environ au poids d'un atome *H* pour celui de deux atomes du *Pd* consommé. Plus tard, ce n'est plus que la quantité d'hydrogène en solution qui augmente, et non plus la quantité combinée. Je donne comme exemple les observations à 100° et 160°. La troisième colonne du tableau suivant a été calculée en divisant par 1200 les valeurs de la deuxième colonne. Les auteurs rapportent en effet que 600 vol. *H* correspondent à Pd_2H. Pour les températures de 20—200°, ils se contentent de dire que le phénomène conserve le même caractère.

100°						160°		
Pd fondu			*Pd* mousse			*Pd* fondu ou mousse?		
Tension mm.	Volume *H* absorbé.	Atomes *H* sur 1 *Pd*	Tension mm.	Volume *H* absorbé	Atomes *H* sur 1 *Pd*	Tension mm.	Volume *H* absorbé	Atomes *H* sur 1 *Pd*
1428	809	0,674	715	775	0,646	1475	589	0,491
909	743	0,620	493	743	0,619	1500	574	0,478
598	700	0,583	361	718	0,598	1480	480	0,400
454	672	0,535	247	684	0,570	1482	290	0,242
238	610	0,509	227	608	0,507	1480	201	0,167
225	595	0,496	225	590	0,491	731	62	0,052
230	402	0,335	224	300	0,250	435	38	0,032
						391	29	0,024

L'absorption des premières portions de *H* est interprétée par les auteurs comme une solution dans le *Pd*. Dès ce moment, Pd_2H prendrait naissance, la tension demeurant constante. La deuxième portion ascendante de la courbe correspondrait à des solutions de *H* dans Pd_2H. Or, si l'on dessine une courbe (voir fig. 10) pour les valeurs de *p* en fonction de la quantité de *H* absorbé, il résulterait réellement des données des auteurs relatives à 100° et à 160°, que la partie moyenne de la courbe

est horizontale. Mais la première portion ascendante passe-t-elle brusquement à la portion moyenne horizontale? A quelle teneur en H cela a-t-il lieu? Cette teneur varie-t-elle avec la température? Voilà ce que les recherches de MM. Troost et Hautefeuille n'ont point éclairci.

Il est de même encore douteux en quel point commence la deuxième portion ascendante de la courbe, et on ne sait si cette transition est brusque. Le point en question serait donné environ, à 100°, par une teneur en H correspondant à la formule Pd_2H. Cependant la transition paraît déjà n'être pas la même pour le Pd fondu et le Pd-mousse. Pour d'autres températures, on ne sait rien avec quelque certitude. L'hypothèse de la formation de Pd_2H repose donc sur des fondements très peu solides.

Ce qui vient encore compliquer les choses, c'est que la question de savoir si l'on peut oui ou non admettre l'existence d'une combinaison pareille ne peut se déduire aussi aisément qu'on le croirait de la forme de la courbe des tensions. Car admettons qu'aux dépens d'une solution $Pd\,H_c$, à une tension p, prenne naissance une combinaison $Pd\,H_{0,5}$; cette tension ne demeurerait constante entre les états de teneur c et 0,5 en H, et la portion moyenne horizontale de la courbe ne se terminerait, à toutes les températures, exactement en Pd_2H, que si la combinaison a besoin d'une tension supérieure pour se mettre à dissoudre de nouvelles quantités de H

Si d'autre part la portion ascendante de la courbe se juxtapose immédiatement à la portion moyenne (et c'est en effet ce qu'ont confirmé les nouvelles expériences que je vais décrire), cela signifie que la dissolution reprend aussi immédiatement après la formation de $Pd_2\,H$. Il en résulterait que $Pd\,H_c$, à une tension p, ne donne pas $Pd\,H_{0,5}$, mais $Pd\,H_{0,5+x}$, x étant la quantité de H que dissout $Pd\,H_{0,5}$ lui-même sous la tension p. Cette valeur de x serait sans nul doute elle même variable avec la température, et la portion horizontale moyenne se terminerait, pour une température quelconque, en

une autre valeur de $0,5 + x$. Seulement, cette valeur resterait toujours supérieure à 0,5, et c'est précisement ce qui permettait d'admettre l'existence d'une combinaison $Pd_2 H$. Il est d'ailleurs évident que l'on aurait le même droit de considérer toute autre teneur plus faible comme combinée, et le reste comme dissous.

Ce n'est qu'au cas où la solubilité de H dans $Pd_2 H$ serait très faible, de manière que toutes les valeurs de $0,5 + x$ correspondassent très sensiblement à 0,5, que la première des deux hypothèses semblerait la plus probable. Ce cas particulier fut, pour la simplicité, supposé lors de l'examen de la fig. 2). Toutes ces considérations prouvent combien il était indispensable de faire dans cette direction de nouvelles recherches

§ 3. Expériences personnelles. [1])

1. *Appareil.* Je me suis proposé, partant d'une quantité connue de palladium, de mesurer à diverses températures la tension exercée par l'hydrogène pour chaque quantité, exactement déterminée ultérieurement, absorbée par le palladium. Je construisis à cet effet l'appareil suivant, qui fut établi dans une chambre s'ouvrant au nord-est (fig. 5). A, le réservoir à hydrogène, était en communication, inférieurement, à la fois par un fort tube de caoutchouc avec le vase à mercure a, et par un tube latéral étroit avec un manomètre à air libre, disposé le long d'une échelle graduée. Le réservoir, muni à sa partie supérieure d'un robinet à trois voies d'un fonctionnement parfait (nouveau modèle de Geissler), se composait de trois portions cylindriques, mesurant $\pm$ 120 cm^3 de capacité entre les traits h, i, k, gravés dans le verre. Avant de remplir le réservoir d'hydrogène, il fut rempli d'abord de

[1]) On trouvera encore des observations sur l'absorption de l'hydrogène par le palladium dans: Hempel, *Gasanal. Meth.* p. 136 ssv.; Berliner, *Wiedem. Ann* Bd. 35, p. 791, 1888. Thoma, *Zeitschr. f. physik. Chemie.* Bd. 3, p. 85. Toutes ces expériences n'ont toutefois guère de signification au point de vue des questions qui nous occupent.

mercure en soulevant le vase *a*, jusqu'à ce que le mercure pénétrât dans le tube capillaire latéral *b*. Le réservoir fut ensuite fermé au moyen du robinet à trois voies, et le tube *b* mis en communication avec le tube capillaire à droite du robinet. Le mercure fut alors extrait du tube capillaire en mettant celui-ci en communication avec un espace où l'on avait fait le vide partiel.

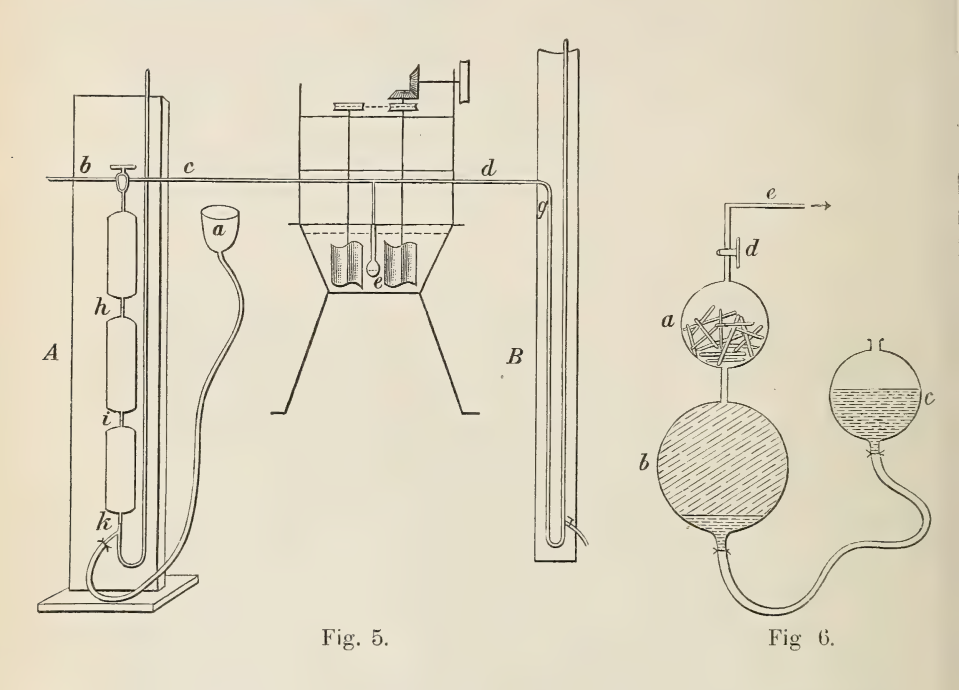


Fig. 5.

Fig 6.

L'appareil à dégagement d'hydrogène avait été construit suivant un des modèles ordinaires (p. ex. l'appareil de Hempel), et se composait de deux ballons réunis par un tube étroit. Le ballon *a* (fig. 6) était rempli de zinc pur, le ballon *b* d'acide sulfurique dilué, reposant sur du mercure. Celui-ci suivait tous les mouvements de descente ou d'ascension de l'acide, et fermait l'accès de l'air à chaque interruption du courant gazeux. L'acide étant introduit dans l'appareil, il fut soumis à l'ébullition sous la trompe, le tube de communication

entre *b* et *c* étant fermé par une pince. En maintenant le réservoir à mercure *c* à hauteur convenable, il y eut moyen, le robinet *d* étant ouvert, de provoquer l'ascension de l'acide sulfurique et de l'amener au contact du zinc. Le tube latéral *e* mène vers des flacons de lavage et de dessiccation à KOH et H_2SO_4, la série étant terminée par un robinet, fermant le tout. Je n'employai pas d'hydrogène avant d'avoir fait barboter le gaz pendant des heures dans les flacons; l'appareil de dégagement demeurait toujours sous une pression de 1 décim de mercure. Je me servis de zinc chimiquement pur. Je renonçai à une purification plus parfaite du gaz, puisqu'il en serait résulté autant d'inconvénients que d'avantages, par suite de l'augmentation du nombre des flacons laveurs. Ceux-ci — le verre se conduit toujours ainsi — condensent de l'air à leur surface et ont donc une influence nuisible.

Revenons à la fig. 5. Le tube capillaire *c d g* est muni d'un tube capillaire latéral. Celui-ci porte à son tour un tube plus large élargi en boule *e* à son extrémité. En *g* est adapté un manomètre à mercure *B*, à air libre. Ce dernier (et les subdivisions) ainsi que le tube capillaire et la boule à palladium sont jaugés au mercure. Afin d'introduire du palladium dans l'appareil, le tube surmontant la boule *e* fut détaché exactement à la limite des portions capillaire et large; une certaine quantité de palladium y fut introduite, et le tout fut prudemment ressoudé. Le tube *e* était enveloppé d'un bain de glycérine, un réservoir en fer clos supérieurement par unesolide plaque d'asbeste imprégnée de silicate de potasse. Cette plaque était traversée par deux tiges de laiton, munies inférieurement de trois plaques agitatrices en S, et supérieurement du dispositif nécessaire pour mettre l'appareil agitateur en mouvement au moyen d'un moteur hydraulique. L'observation des températures se fit au moyen de thermomètres d'après Gräbe-Anschütz. Ils furent suspendus dans le bain de glycérine, en passant par une ouverture symétriquement disposée par rapport à celle livrant passage au tube capillaire de la

boule *c*. Les deux ouvertures se trouvaient donc de part et d'autre du centre de la plaque. A la caléfaction lente aussi bien que rapide, la température était absolument la même dans toute la masse du bain, protégé par une enveloppe de feuilles minces d'asbeste contre les mouvements de l'air.

Le manomètre à mercure à air libre était haut de ± 2,20 m., de manière que même des tensions de ± 4 atm. se lisaient sur une échelle à miroir placée derrière le manomètre. La lecture se faisait à la loupe. Les déterminations ont eu lieu depuis 20° jusque 200°, avec des intervalles de 10°.

Le robinet à trois voies s'est montré fournir une fermeture hermétique jusque sous la tension maximale de 6 atmosphères environ; certes un bonheur inespéré. Au bout de chaque nouvelle série de déterminations, et après chaque nuit, je m'assurai de la fermeture par une mesure nouvelle de la tension, l'état initial étant préalablement rétabli.

Le palladium que j'ai employé (fabriqué par Trommsdorff) fut purifié comme suit: Je le fis dissoudre dans l'eau régale, je filtrai, chassai par évaporation l'acide en excès, et chauffai avec un excès de NH_3 jusqu'à ce que le précipité rouge chair qui avait pris naissance fut complètement dissous. Puis je fis passer dans la liqueur de l'acide chlorhydrique gazeux; le palladium se précipita à l'état de chloramine jaune. Ce précipité jaune fut calciné, dissous dans l'acide nitrique et, après neutralisation par Na_2CO_3, réduit à chaud en solution acétique par le formiate de potassium. Le produit se montra renfermer encore du platine. Il fut dissous de nouveau dans l'eau régale, neutralisé par Na_2CO_3, et additionné d'un excès de $Hg\,Cy_2$. Après filtration et lavage, le précipité fut calciné, dissous dans l'eau régale, neutralisé par $Na_2\,CO_3$; et finalement la solution acétique fut de nouveau réduite par $HC\,O\,OK$.

2 *Description des expériences*. Une certaine quantité du palladium ainsi obtenu fut introduit dans un petit tube en *U* (dont les orifices furent ultérieurement soudés ensemble),

muni de tubulures latérales. Un courant d'hydrogène fut conduit, un long intervalle de temps, et à 100°, à travers ce tube; puis il y fut fait le vide au moyen d'une pompe à mercure; le tube latéral encore ouvert fut fermé à la lampe, et le tout fut pesé. Après que le palladium eût été introduit dans le petit ballon *e* (fig. 5), le tube fut pesé une seconde fois. Le ballon *e* fut soudé à l'appareil, chauffé à 100° au bain de glycérine; de l'hydrogène fut amené par le tube capillaire *b* et conduit sur le palladium, le manomètre *B* étant vide Quand cela eût duré un long espace de temps, le courant gazeux fut interrompu en remplissant le manomètre de mercure. Puis le robinet à trois voies fut orienté de manière à faire communiquer *b* avec le réservoir d'hydrogène. Baissant peu à peu le récipient à mercure *a*, on remplit aussi complètement que possible le réservoir, qui fut fermé. On mit *b* en communication avec la trompe à air et (tandis que le bain de glycérine était chauffé à 200°) dans le ballon à palladium fut fait le vide par le tube capillaire *cd*. Finalement le tube capillaire *b* fut à son tour fermé à la lampe.

L'appareil étant donc au début complètement vide de gaz, il y fut successivement introduit, du réservoir *A*, et conduit sur le palladium, des quantités connues d'hydrogène. Pour déterminer la quantité d'hydrogène enfermée dans le réservoir *A* (opération que je répétai chaque fois que j'en eus prélevé une certaine portion), j'amenai régulièrement (en élevant ou abaissant le récipient à mercure) le niveau du mercure en *h*, *i* ou *k*. Le volume gazeux était donc connu. La tension s'obtenait en augmentant ou diminnant la tension barométrique de la différence de niveau du mercure en *h*, *i* ou *k*, et dans le manomètre à air libre voisin. A cet effet, la hauteur de *h*, *i* et *k* fut préalablement déterminée par la hauteur du mercure dans le manomètre, le robinet à trois voies étant ouvert. Pour obtenir une détermination rigoureuse de la température du gaz, le réservoir, adossé à une plaque de bois, était enveloppé d'un manteau d'ouate. A la face antérieure, deux plaques de verre

séparées par une couche d'air étaient destinées à empêcher quelque influence nuisible résultant de la présence de l'observateur. La lecture de la température se fit toujours le matin avant toute autre observation, après que la nuit précédente l'équilibre des températures se fût établi. La boule du thermomètre était suspendue contre la partie moyenne du réservoir. Le dispositif précédent permettait de calculer chaque fois la quantité d'hydrogène dans le réservoir, et de déterminer, par une simple lecture, combien de gaz on avait laissé s'échapper au moyen du robinet à trois voies. Cette lecture se faisait l'après-midi après une série d'observations.

Par suite du mouvement ininterrompu et rapide de la glycérine dans le bain, le thermomètre indiquait très-rapidement la moindre variation de la lampe placée en-dessous. Je pouvais ainsi, sans peine aucune et dans chaque expérience, faire osciller la température, par de légères variations dans l'apport du gaz, autour de la température de l'expérience. A ces variations de température répondaient très rapidement soit l'ascension soit la descente du mercure dans le manomètre. Il n'était donc nullement difficile de lire la tension véritable, correspondant à la température désirée. L'équilibre entre l'hydrogène et le palladium finement divisé est toujours rapidement atteint, et cela indifféremment que l'on augmente ou diminue la quantité de gaz absorbé. Je me suis également convaincu que les tensions croissantes, observées quand la température s'élève, se reproduisent avec les mêmes valeurs quand on laisse refroidir lentement après.

Pour calculer la quantité d'hydrogène absorbé par le palladium, la quantité puisée au réservoir fut diminuée:

a) de la quantité d'hydrogène présente dans le tube à palladium, extérieurement au métal, jusqu'au point de soudure du tube capillaire. Le volume antérieurement mesuré fut diminué de celui du métal. Température: celle du bain de glycérine. Le manomètre *B* donnait la tension gazeuse dans l'appareil entier.

b) de la quantité d'hydrogène contenue dans le tube capillaire depuis le robinet à trois voies jusqu'en *g*. Température: la moyenne des indications de deux thermomètres juxtaposés au tube.

c) de la quantité d'hydrogène présente dans le manomètre, entre *g* et le niveau du mercure Il fut fait à ce propos une nouvelle lecture du thermomètre.

Le résultat des observations [1]) est rassemblé dans les tableaux qui suivent. On trouve dans les colonnes 3 et 4 les quantités d'hydrogène présentes dans l'appareil, soit libres, soit occluses par le palladium. L'hydrogène libre est calculé au moyen du volume des diverses parties de l'appareil et de leurs températures respectives.

La différence de cette quantité d'hydrogène libre et de celle puisée au réservoir donne la quantité de gaz absorbé.

La tension est réduite à 0°. En tête de chaque série d'observations est donnée la quantité d'hydrogène mise en contact avec les 1,7618 gr. de mousse de palladium servant aux expériences. Dans le calcul de la dernière colonne de chaque série, 106,5 fut admis comme poids atomique du palladium.

La colonne 5 sera l'objet d'un examen ultérieur.

---

1) M. Ramsay a récemment rapporté avoir vu (*Philos. Mag.* T. 38, 1894, p. 209) dans ses expériences sur la perméabilité d'une paroi de palladium pour l'hydrogène, que la vapeur de mercure se dépose sur le palladium, et le rend ainsi impropre aux expériences ultérieures. Afin de savoir jusqu'à quel point cette circonstance pouvait nuire à mes déterminations, j'ai placé quatre semaines durant du palladium en feuille ou en mousse dans une atmosphère de mercure, et j'en ai déterminé le poids à diverses reprises. La feuille conserva son poids; la mousse augmenta environ de $^{1}/_{400}$ du sien. J'ai rencontré par hasard dans mes observations une série d'expériences faite après que le palladium eût malheureusement absorbé un bon quart de son poids de mercure. (Je n'ai pas fait usage de cette série). Cependant l'occlusion d'hydrogène ne subit que des modifications relativement faibles; l'action d'une petite partie seulement du palladium parut être supprimée. L'absorption de la *vapeur* de mercure, si lente et si faible, ne peut donc avoir eu d'influence nuisible sur mes observations.

Tableau I.

Temp.	Tension en mm.	Hydrogène libre.	mg *H* dans 1,7618 g *Pd*	Vol. de 2 mg. *H* abs.	Atomes *H* par 1 atome *Pd*	Tension en mm.	Hydrogène libre	mg *H* dans 1,7618 g. *Pd*	Vol. de 2 mg. *H* abs.	Atomes *H* par 1 atome *Pd*
	0,19 mg.					0,38 mg.				
20°	1,5		0,19	2,597	0,0115	5,3	0,01	0,37	1,334	0,0224
30	2,1		0,19	2,597	0,0115	7,7	0,01	0,37	1,334	0,0224
40	3,1		0,19	2,597	0,0115	10,3	0,02	0,36	1,371	0,0218
50	4,2	0,01	0,18	2,742	0,0109	13,8	0,02	0,36	1,371	0,0218
60	5,2	0,01	0,18	2,742	0,0109	19,3	0,03	0,35	1,410	0,0214
70	6,6	0,01	0,18	2,742	0,0109	25,8	0,04	0,34	1,451	0,0206
80	8,6	0,01	0,18	2,742	0,0109	31,8	0,05	0,33	1,495	0,0200
90	10,6	0,01	0,18	2,742	0,0109	37,5	0,05	0,33	1,495	0,0200
100	12,2	0,02	0,17	2,903	0,0103	44,9	0,06	0,32	1,542	0,0194
110	14,2	0,02	0,17	2,903	0,0103	52,8	0,07	0,31	1,592	0,0187
120	17,2	0,02	0,17	2,903	0,0103	59,8	0,08	0,30	1,645	0,0181
130	20,2	0,03	0,16	3,084	0,0097	66,3	0,09	0,29	1,702	0,0175
140	23,7	0,03	0,16	3,084	0,0097	75,3	0,10	0,28	1,762	0,0169
150	26,2	0,03	0,16	3,084	0,0097	82,8	0,11	0,27	1,827	0,0163
160	29,2	0,04	0,15	3,290	0,0091	90,3	0,12	0,26	1,898	0,0157
170	32,2	0,04	0,15	3,290	0,0091	96,2	0,12	0,26	1,898	0,0157
180	34,7	0,04	0,15	3,290	0,0091	102,7	0,13	0,25	1,974	0,0151
190	38,7	0,05	0,14	3,524	0,0085	109,7	0,14	0,24	2,056	0,0145
200	41,7	0,05	0,14	3,524	0,0085	116,2	0,15	0,23	2,146	0,0139
	0,61 mg.					1,28 mg.				
20	7,1	0,01	0,60	0,822	0,0363	10,3	0,02	1,26	0,392	0,076
30	10,6	0,02	0,59	0,836	0,0357	15,9	0,03	1,25	0,395	0,076
40	15,1	0,02	0,59	0,836	0,0357	22,4	0,04	1,24	0,398	0,075
50	20,1	0,03	0,58	0,851	0,0351	30,4	0,05	1,23	0,401	0,074
60	28,6	0,04	0,57	0,866	0,0345	42,4	0,07	1,21	0,408	0,073
70	41,1	0,06	0,55	0,897	0,0333	59,6	0,09	1,19	0,415	0,072
80	57,1	0,08	0,53	0,931	0,0321	82,9	0,13	1,15	0,429	0,069
90	75,6	0,11	0,50	0,987	0,0302	115,3	0,17	1,11	0,445	0,067
100	93,1	0,14	0,47	1,050	0,0284	159,3	0,24	1,04	0,474	0,063
110	109,0	0,16	0,45	1,097	0,0272	209,1	0,32	0,96	0,514	0,0581
120	124,0	0,18	0,43	1,148	0,0260	274,5	0,43	0,85	0,581	0,0514
130	138,5	0,20	0,41	1,204	0,0248	—	—	—	—	—
140	152,9	0,22	0,39	1,265	0,0236	363,8	0,54	0,74	0,667	0,0448
150	165,4	0,23	0,38	1,299	0,0230	393,7	0,64	0,64	0,771	0,0387
160	178,9	0,25	0,36	1,371	0,0218	417,2	0,68	0,60	0,822	0,0363
170	187,9	0,26	0,35	1,410	0,0212	434,6	0,70	0,58	0,851	0,0351
180	197,3	0,27	0,34	1,452	0,0206	453,1	0,73	0,55	0,897	0,0333
190	208,8	0,28	0,33	1,495	0,0200	469,0	0,76	0,52	0,949	0,0315
200	218,2	0,29	0,32	1,542	0,0194	404,0	0,78	0,50	0,987	0,0302

Temp.	Tension en mm.	Hydrogène libre	mg. *H* dans 1,7618 g. *Pd*	Vol. de 2 mg. *H* abs.	Atomes *H* par 1 atome *Pd*	Tension en mm.	Hydrogène libre	mg. *H* dans 1,7618 g *Pd*	Vol. de 2 mg. *H* abs.	Atomes *H* par 1 atome *Pd*
	2,17 mg					2,92 mg.				
20°	12,4	0,02	2,15	0,230	0,130	13,9	0,02	2,90	0,170	0,175
30	18,9	0,03	2,14	0,231	0,129	21,4	0,04	2,88	0,171	0,174
40	26,8	0,04	2,13	0,232	0,129	30,4	0,05	2,87	0,172	0,174
50	37,3	0,06	2,11	0,234	0,128	42,5	0,07	2,85	0,173	0,172
60	51,8	0,08	2,09	0,236	0,126	57,9	0,09	2,83	0,174	0,171
70	72,3	0,11	2,06	0,239	0,126	80,9	0,13	2,79	0,177	0,169
80	—	—	—	—	—	108,3	0,17	2,75	0,180	0,166
90	131,2	0,20	1,97	0,250	0,119	144,2	0,22	2,70	0,183	0,166
100	179,5	0,28	1,89	0,261	0,114	189,2	0,29	2,63	0,188	0,159
110	248,5	0,41	1,76	0,280	0,106	250,1	0,40	2,52	0,196	0,152
120	327,3	0,54	1,63	0,303	0,099	339,3	0,56	2,36	0,209	0,143
130	431,5	0,74	1,43	0,345	0,086	457,0	0,80	2,12	0,233	0,128
140	545,3	0,99	1,18	0,418	0,071	606,2	1,14	1,78	0,277	0,108
150	622,6	1,17	1,00	0,493	0,060	757,3	1,54	1,38	0,358	0,083
160	666,5	1,28	0,89	0,555	0,0538	844,6	1,78	1,14	0,433	0,069
170	690,0	1,33	0,84	0,587	0,0508	880,0	1,87	1,05	0,470	0,063
180	713,9	1,38	0,79	0,625	0,0478	909,5	1,97	0,95	0,519	0,0575
190	734,9	1,42	0,75	0,658	0,0454	933,9	2,01	0,91	0,542	0,0550
200	752,3	1,46	0,71	0,695	0,0429	953,4	2,06	0,86	0,574	0,0520
	3,79 mg.					4,36 mg.				
20	14,4	0,02	3,77	0,131	0,228	15,6	0,03	4,33	0,114	0,262
30	23,9	0,04	3,75	0,132	0,227	24,6	0,04	4,32	0,114	0,261
40	33,4	0,05	3,74	0,132	0,226	34,1	0,06	4,30	0,115	0,260
50	46,4	0,07	3,72	0,133	0,225	50,0	0,08	4,28	0,115	0,259
60	65,4	0,10	3,69	0,134	0,223	70,1	0,11	4,25	0,116	0,257
70	90,4	0,14	3,65	0,135	0,221	97,0	0,15	4,21	0,117	0,255
80	121,4	0,19	3,60	0,137	0,218	130,4	0,20	4,16	0,119	0,252
90	159,2	0,25	3,54	0,139	0,214	171,3	0,27	4,09	0,121	0,247
100	207,1	0,33	3,46	0,143	0,209	220,2	0,35	4,01	0,123	0,243
110	266,0	0,43	3,36	0,147	0,203	279,1	0,43	3,93	0,126	0,238
120	352,8	0,59	3,20	0,154	0,194	361,4	0,61	3,75	0,132	0,227
130	482,0	0,85	2,94	0,168	0,178	486,0	0,86	3,50	0,141	0,212
140	638,6	1,22	2,57	0,196	0,155	648,5	1,25	3,11	0,159	0,188
150	836,6	1,77	2,02	0,244	0,122	858,5	1,85	2,51	0,196	0,152
160	1012,7	2,34	1,45	0,340	0,088	1086,4	2,60	1,76	0,280	0,106
170	1074,6	2,53	1,26	0,392	0,076	1189,6	2,97	1,39	0,355	0,084
180	1116,4	2,66	1,13	0,437	0,068	1242,0	3,15	1,21	0,408	0,073
190	1144,4	2,74	1,05	0,470	0,063	1273,9	3,26	1,10	0,449	0,066
200	1167,3	2,81	0,98	0,504	0,0593	1279,2	3,32	1,04	0,474	0,063

Temp.	Tension en mm.	Hydrogène libre	mg. *H* dans 1,7618 g. *Pd*	Vol. de 2 mg. *H* abs.	Atomes *H* par 1 atome *Pd*	Tension en mm.	Hydrogène libre	mg. *H* dans 1,7618 g. *Pd*	Vol. de 2 mg. *H* abs.	Atomes *H* par 1 atome *Pd*
	5,33 mg.					6,11 mg.				
20°	17,0	0,03	5,30	0,093	0,321	18,3	0,03	6,08	0,081	0,368
30	26,6	0,04	5,29	0,093	0,320	26,4	0,04	6,07	0,081	0,367
40	38,0	0,06	5,27	0,094	0,319	38,3	0,06	6,05	0,081	0,366
50	52,5	0,08	5,25	0,094	0,318	56,4	0,09	6,02	0,082	0,364
60	74,9	0,12	5,21	0,095	0,315	79,3	0,13	5,98	0,082	0,362
70	103,4	0,16	5,17	0,096	0,313	109,8	0,17	5,94	0,083	0,359
80	140,3	0,22	5,11	0,097	0,309	148,2	0,24	5,87	0,084	0,355
90	184,7	0,30	5,03	0,098	0,304	194,6	0,30	5,81	0,085	0,351
100	238,1	0,39	4,94	0,100	0,299	250,0	0,41	5,70	0,086	0,345
110	—	—	—	—	—	314,3	0,53	5,58	0,089	0,337
120	384,8	0,66	4,67	0,106	0,282	394,1	0,68	5,43	0,091	0,328
130	502,4	0,91	4,42	0,112	0,267	—	—	—	—	—
140	661,5	1,30	4,03	0,122	0,244	—	—	—	—	—
150	875,5	1,71	3,62	0,136	0,219	876,3	1,92	4,19	0,118	0,253
160	1133,8	2,79	2,44	0,202	0,148	1145,6	2,84	3.27	0,150	0,198
170	1336,3	3,57	1,76	0,280	0,106	1417,8	3,60	2,51	0,196	0,152
180	1474,9	3,90	1,43	0,345	0,086	1659,1	4,34	1,77	0,278	0,107
190	1565,7	4,00	1,33	0,371	0,080	1785,4	4,61	1,50	0,329	0,091
200	1595,6	4,13	1,20	0,411	0,073	1822,6	4,76	1,35	0,366	0,082
	7,04 mg.					7,78 mg				
20	20,5	0,03	7,01	0,070	0,424	21,3	0,04	7,74	0,064	0,468
30	30,5	0,05	6,99	0,071	0,423	32,4	0,05	7,73	0,064	0,468
40	40,5	0,07	6,97	0,071	0,422	47,3	0,08	7,70	0,064	0,466
50	60,7	0,10	6,94	0,071	0,420	64,3	0,10	7,68	0,064	0,465
60	86,4	0,14	6,90	0,072	0,417	90,2	0,14	7,64	0,065	0,462
70	119,8	0,19	6,85	0,072	0,414	124,6	0,20	7,58	0,065	0,458
80	161,3	0,26	6,78	0,073	0,410	169,1	0,27	7,51	0,066	0,454
90	211,7	0,34	6,70	0,074	0,405	221,5	0,36	7,42	0,066	0,449
100	270,5	0,44	6,60	0,075	0,399	—	—	—	—	—
110	341,3	0,57	6,47	0,076	0,391	—	—	—	—	—
120	425,2	0,74	6,30	0,078	0,381	440,4	0,77	7,01	0,070	0,424
130	532,4	0,97	6,07	0,081	0.367	—	—	—	—	—
140	683,0	1,34	5,70	0,087	0,345	691,3	1,36	6,42	0,077	0,388
150	—	—	—	—	—	901,7	1,98	5,80	0,085	0,351
160	—	—	—	—	—	1185,5	2,97	4,81	0,103	0,291
170	—	—	—	—	—	1457,3	3,82	3,96	0,125	0,239
180	1786,7	4,76	2,28	0,216	0,138	1831,3	4,86	2,92	0,169	0,177
190	2023,6	5,41	1,63	0,303	0,099	2178,4	5,89	1,89	0,261	0,114
200	2117,5	5.60	1,44	0,343	0,087	—	—	—	—	—

Temp.	Tension en mm.	Hydrogène libre	mg. H dans 1,7618 g. Pd	Vol. de 2 mg. H abs.	Atomes H par 1 atome Pd	Tension en mm	Hydrogène libre	mg H dans 1,7618 g Pd	Vol. de 2 mg. H abs.	Atomes H par 1 atome Pd
	8,83 mg.					9 66 mg.				
20°	24,8	0,04	8,79	0,056	0,532	23,0	0,04	9,62	0,051	0,582
30	36,9	0,06	8,77	0,056	0,530	39,5	0,07	9,59	0,051	0,580
40	53,8	0,09	8,74	0,056	0,529	62,4	0,10	9,56	0,052	0,578
50	72,8	0,12	8,71	0,057	0,527	87,3	0,14	9,52	0,052	0,576
60	99,3	0,16	8,67	0,057	0,524	125,3	0,20	9,46	0,052	0,571
70	138,2	0,22	8,61	0,057	0,521	173,1	0,28	9,38	0,053	0,567
80	186,0	0,30	8,53	0,058	0,516	231,0	0,38	9,28	0,053	0,561
90	243,4	0,40	8,43	0,059	0,510	297,3	0,50	9,16	0,054	0,554
100	310,8	0,52	8,31	0,059	0,503	372,6	0,64	9,02	0,055	0,546
110	389,1	0,66	8,17	0,060	0,494	462,8	0,83	8,83	0,056	0,534
120	483,8	0,86	7,97	0,061	0,482	570,5	1,07	8,59	0,057	0,520
130	597,0	1,13	7,70	0,064	0,466	703,1	1,41	8,25	0,060	0,499
140	736,2	1,49	7,34	0,067	0,444	848,6	1,83	7,83	0,063	0,474
150	927,6	2,06	6,77	0,073	0,409	1012,1	2,34	7,32	0,069	0,443
160	1196,9	3,01	5,82	0,085	0,352	1241,4	2,92	6,74	0,073	0,408
170	—	—	—	—	—	1487,6	3,70	5,96	0,083	0,360
180	1859,1	5,06	3,77	0,131	0,228	1876,9	5,04	4,62	0,107	0,279
190	2306,5	6,13	2,70	0,183	0,163	2356,4	6,19	3,47	0,142	0,210
200	2731,5	7,08	1,75	0,282	0,106	2858,0	7,63	2,03	0,243	0,123
	10,93 mg.					11,48 mg.				
20	229,3	0,43	10,50	0,047	0,635	401,4	0,82	10,66	0,046	0,645
30	289,7	0,54	10,39	0,047	0,628	465,2	1,03	10,45	0,047	0,632
40	355,5	0,67	10,26	0,048	0,621	—	—	—	—	—
50	405,4	0,77	10,16	0,049	0,615	582,3	1,23	10,25	0,048	0,620
60	468,2	0,90	10,03	0,049	0,607	641,2	1,40	10,08	0,049	0,610
70	531,0	1,04	9,89	0,050	0,598	700,0	1,52	9,96	0,050	0,603
80	593,8	1,19	9,74	0,051	0,589	759,3	1,67	9,81	0,050	0,593
90	657,1	1,34	9,59	0,051	0,580	817,1	1,81	9,67	0,051	0,585
100	722,4	1,50	9,43	0,052	0,570	877,9	1,99	9,49	0,052	0,574
110	792,9	1,69	9,24	0,053	0,559	940,2	2,17	9,31	0,053	0,563
120	869,2	1,91	9,02	0,055	0,546	1009,0	2,38	9,10	0,054	0,550
130	955,9	2,17	8,76	0,056	0,540	1086,3	2,63	8,85	0,056	0,588
140	1062,6	2,50	8,43	0,059	0,510	1177,0	2,94	8,54	0,058	0,517
150	1211,8	3,04	7,89	0,063	0,477	1300,6	3,41	8,07	0,061	0,488
160	1407,7	3,57	7,36	0,067	0,445	1500,4	3,94	7,54	0,065	0,456
170	1596,2	4,02	6,91	0,071	0,418	1690,3	4,31	7,17	0,069	0,434
180	1902,6	5,01	5,92	0,083	0,358	1974,4	5,13	6,35	0,078	0,384
190	2426,8	6,30	4,63	0,107	0,280	—	—	—	—	—
200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

5*

La fig. 7 donne une représentation graphique des nombres donnés, aux températures de 50°, 100°, 150°, 160°, 180°, 190° et 200°. Les isothermes intermédiaires, qui n'ont pas été dessinés pour éviter l'encombrement de la figure, offrent un trajet analogue. Les lignes ponctuées se rapportent aux expériences citées § 4.

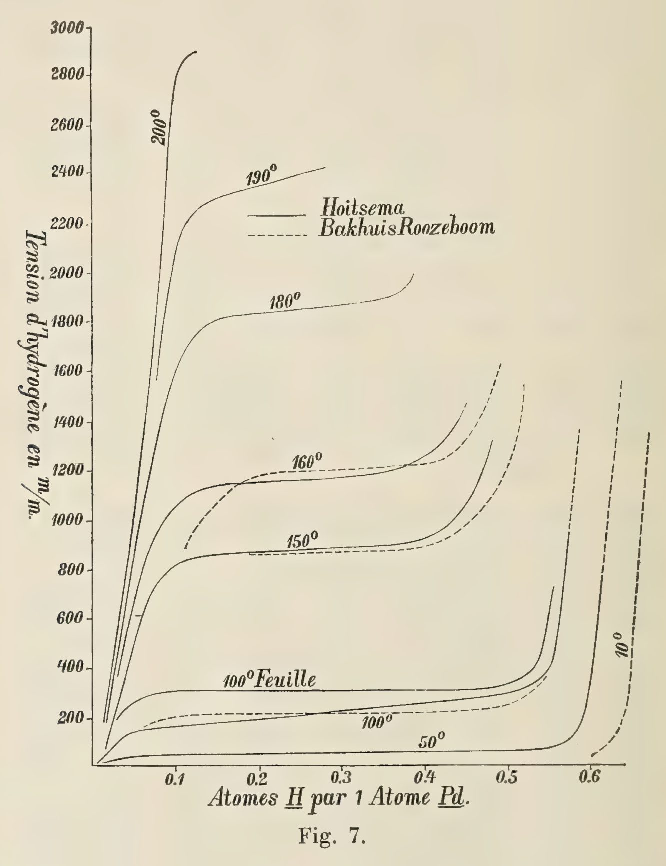


Fig. 7.

J'ai fait de plus quelques séries d'observations, entre 230° et 250°, au moyen d'un appareil, dont la construction, afin de pouvoir mesurer de hautes tensions, avait été modifié comme suit. Le manomètre à air libre fut détaché de l'appareil en *g*. En son lieu et place fut soudé un tube capil-

laire d'un mètre de longueur environ, dont l'autre bout fut hermétiquement adapté à un réservoir à mercure en fer. Ce dernier avait encore deux autres orifices, sur lesquels se vissaient: un manomètre clos rempli d'hydrogène, confectionné et gradué suivant le procédé décrit dans Ostwald, Hand- u. Hilfsbuch, p. 94; puis un tube capillaire en métal, conduisant à une pompe de Cailletet A peu près au milieu du tube capillaire qui mettait *g* en communication avec le réservoir à mercure en fer, il y avait un trait indiquant la hauteur à laquelle le mercure pouvait être refoulé au moyen de la pompe. La partie supérieure du tube capillaire, qui était donc toujours remplie d'hydrogène, avait été préalablement jaugée. Quand l'hydrogène était chauffé et se dilatait, il fallait donc faire fonctionner continuellement la pompe, pour empêcher le niveau du mercure de descendre. Au moment de la lecture des tensions, le mercure fut amené exactement jusqu'au trait. Le manomètre clos était enveloppé d'un large tube, rempli d'eau, dont la température fut déterminée à chaque lecture au manomètre. Comme, au-delà de 200°, les vapeurs de glycérine commencèrent à être gênantes, je transformai le bain de glycérine en un bain d'air; le liquide fut à cet effet extrait (l'appareil agitateur restant en activité) et le bain lui-même enveloppé d'une triple couche de fortes plaques d'asbeste. Supérieurement et inférieurement il y avait également fermeture au moyen d'asbeste, d'après le principe des bains à air de L. Meyer. Entre les deux manteaux extérieurs fut disposée une couronne de flammes de gaz; le bain ne subit donc pas l'action immédiate de ces flammes, ce qui empêche l'élévation irrégulière de la température.

Dans ces expériences, le petit ballon *e* reçut une nouvelle quantité de 1,640 gr. de mousse de palladium, mais provenant toutefois de la même préparation que le métal des précédentes expériences. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau 2.

Temp.	Tens. en mm.	Volume de 2 mgr. *H* abs.	Atomes *H* par 1 atome *Pd*	Tens. en mm.	Volume de 2 mgr. *H* abs.	Atomes *H* par 1 atome *Pd*
230	1387	0,850	0,0351	1503	0,732	0,0405
250	1491	0,938	0,0320	1614	0,792	0,0375
230	1740	0,658	0,0453	2345	0,525	0,0568
250	1865	0,676	0,0441	2514	0,567	0,0526
230	2691	0,499	0,0568	3443	0,404	0,074
250	2922	0,554	0,0538	3739	0,465	0,064
230	3861	0,352	0,085	4287	0,307	0,097
250	4209	0,404	0,074	4696	0,358	0,083

Dans la fig. 8 ont été représentés, à une plus petite échelle des tensions que dans la fig. 7, les isothermes de 230° et 250°. Afin de pouvoir établir la comparaison, certains isothermes empruntés au Tableau I y ont été également introduits.

En troisième lieu, une expérience fut faite à une seule température (100°) avec le palladium en feuilles. Je fis usage d'un fragment de palladium chimiquement pur, provenant de Heraeus, d'une épaisseur de $^1/_{100}$ mm. et d'un poids de 9,024 gr. L'appareil employé était analogue à celui de la fig. 5. Seulement, au lieu du petit ballon *e*, il y était soudé un tube en *U* allongé, et au lieu du réservoir *A* un tube abducteur capillaire. En effet, de même que dans les expériences de M. Bakhuis Roozeboom, que je vais décrire, la quantité initiale de *H* fut chassée, en chauffant, par portions successives. Au début, le *Pd* fut saturé en y faisant passer du gaz pendant plusieurs heures, et à 100°. La capacité libre était dans ces expériences de 40 cm³. environ. La mousse et les feuilles de palladium se comportent à ce propos d'une manière bien différente sous plus d'un rapport. Le palladium-mousse absorbe très-rapidement, à haute comme à basse température, le gaz qu'il est capable d'occlure dans des

circonstances déterminées. L'équilibre est atteint en peu de temps. Si, en élevant la température, on fait passer une certaine quantité de gaz de la masse du métal dans l'espace libre de l'appareil, la teneur revient, quand on refroidit de nouveau,

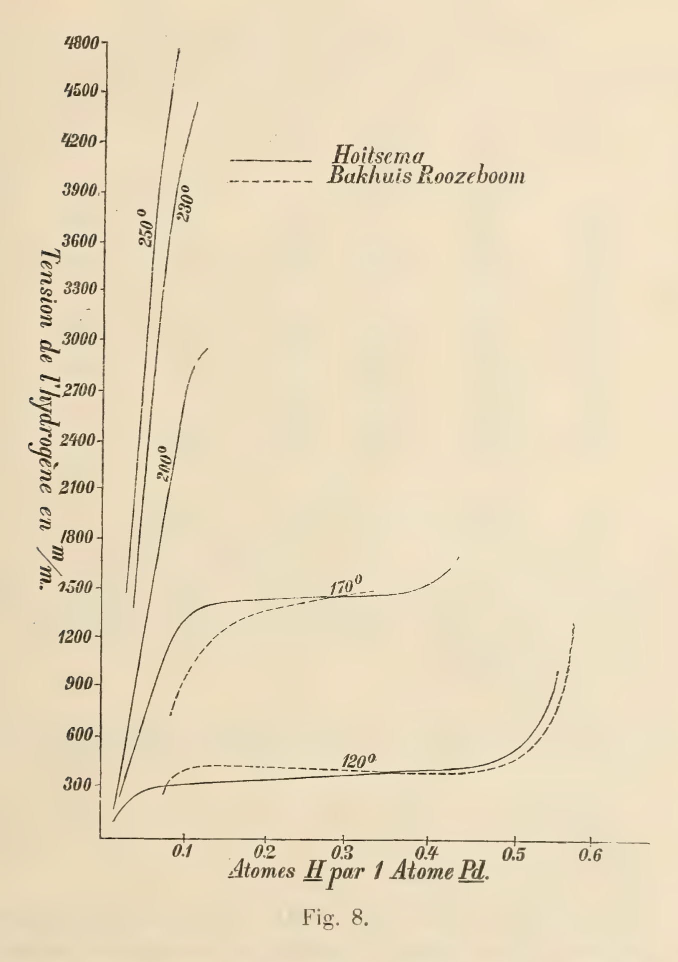


Fig. 8.

à ce qu'elle était auparavant à la même température, et l'on retrouve également la même tension. Pour le palladium en feuille, au contraire, l'équilibre réclame beaucoup plus de temps pour être atteint, et il faut pour l'absorption autant d'heures

que de minutes pour la mousse. C'est pourquoi les déterminations faites avec les feuilles de palladium n'ont pas le même degré de précision que les précédentes.

Tableau 3.

Palladium en feuille à 100°.

Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*
730	0,568	303	0,491	293	0,340	280	0,153
590	0,559	288	0,475	296	0,324	288	0,132
511	0,552	292	0,468	299	0,309	292	0,115
447	0,547	298	0,436	286	0,282	281	0,099
427	0,542	297	0,421	282	0,266	304	0,083
406	0,538	288	0,406	280	0,250	269	0,055
355	0,528	289	0,395	273	0,234	240	0,043
349	0,518	301	0,380	298	0,216	235	0,033
328	0,510	290	0,365	276	0,201	230	0,029
321	0,500	291	0,354	274	0,171	224	0,028

Ces valeurs ont été portées dans le tableau 7.

On voit que la courbe, pour les faibles teneurs de *H*, s'écarte notablement de celle obtenue à 100° avec la mousse, mais s'en rapproche aux hautes teneurs. Je reviendrai à l'instant sur cette différence.

§ 4. Expériences de M. Bakhuis Roozeboom.

Les expériences de M. Bakhuis Roozeboom ont déjà été commencées dans le cours de l'année 1890. L'auteur se servit de l'appareil représenté fig. 9.

Le petit ballon *A* peut être rempli, au moyen d'une tubulure latérale, d'une quantité pesée de mousse de palladium. Un courant d'hydrogène fut conduit pendant un long espace de temps, et à 150°, sur le palladium, puis le vide fut fait dans l'appareil, à 240°, au moyen de la trompe; finalement le métal fut de nouveau saturé d'hydrogène à 0°, et la tubu-

lure latérale fermée à la lampe en *a*. Le tube *b* était en communication avec un manomètre à mercure à air libre, dont la deuxième branche était suffisamment large pour qu'une burette, renversée et remplie de mercure, pût être placée au-dessus de l'orifice *c*. Il y avait donc moyen, en chauffant, de chasser à chaque instant une portion de l'hydrogène du ballon *A*, et d'en déterminer la quantité dans la burette. Afin de trouver la quantité totale de gaz absorbé, le métal fut enfin chauffé jusque 400° dans le vide.

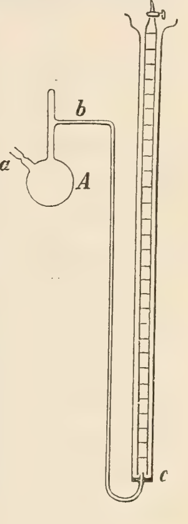


Fig. 9.

L'auteur se servit dans une première série d'expériences de 5,190 gr. d'éponge de palladium, garantie pure, de couleur gris foncé, et provenant de Trommsdorf. Le mode de préparation en était inconnu, mais il est probable que le métal avait été obtenu au rouge. L'appareil employé dans ces premières expériences différait de celui représenté fig. 9 en ce qu'en *b* était soudée une tubulure latérale, munie d'un robinet, et destinée à livrer passage à des portions successives d'hydrogène. Le manomètre possédait un réservoir à mercure mobile.

Dans les diverses expériences, l'espace libre était de 15 à 21 cm^3. Suivant la tension et la température, 0,5 à 30°/$_0$ de l'hydrogène présent dans l'appareil se trouvait à l'état libre.

Tableau 4.

Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd*	Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*	Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd*
10°	60	0,620	100°	188	0,079	150°	870	0,163
	155	0,637		227	0,105		1100	0,492
	481	0,659		222	0,185		1360	0,516
	920	0,672		233	0,410		1572	0,528
	1444	0,681		252	0,480	160°	511	0,068
25°	124	0,617		274	0,521		699	0,090
	270	0,632		403	0,550		1070	0,156
	680	0,651		542	0,563		1200	0,266
	1163	0,662		1003	0,583		1222	0,376
	1717	0,668		1340	0,591		1297	0,444
40°	222	0,613	120°	282	0,076		1401	0,482
	427	0,626		394	0,100		1667	0,507
	907	0,642		407	0,197	165°	1452	0,439
	1429	0,653		430	0,292		1580	0,477
50°	95	0,580		431	0,403	170°	784	0,087
	1069	0,636		455	0,472		1326	0,147
	1615	0,646		518	0,512		1499	0,256
60°	144	0,578		695	0,539		1549	0,367
	414	0,605		868	0,554	180°	641	0,064
	677	0,615		1402	0,570		869	0,084
	1237	0,630	130°	1633	0,562	200°	772	0,060
70°	1415	0,623	140°	391	0,072			
80°	110	0,415		580	0,093			
	121	0,484		700	0,169			
	129	0,526		742	0,281			
	205	0,557		740	0,392			
	301	0,572		796	0,461			
	676	0,595		854	0,500			
	996	0,604		1108	0,525			
	1620	0,616		1330	0,536			

Les valeurs correspondant à 10°, 50°, 100°, 120°, 150°, 170°, ont été jointes dans les fig. 7 et 8 par des lignes en pointillé, ce qui facilite la comparaison avec mes déterminations.

A de basses températures, jusque vers 100° environ, les expériences ont été poussées jusqu'à une teneur beaucoup plus considérable en hydrogène du palladium employé Il est tou-

tefois remarquable que ces parties ascendantes des courbes coïncident parfaitement avec celles que j'ai moi-même obtenues. A de hautes températures, il y a des écarts en ce sens que la teneur, dans les expériences de M. Bakhuis Roozeboom, est plus grande, à tension égale, que dans mes expériences.

La partie moyenne des courbes de M. Roozeboom est un peu plus horizontale.

L'origine des courbes de cet auteur, malgré qu'elle ressemble en général aux miennes, est évidemment dirigée vers la droite. Mais ces parties de courbe n'ont pas été, dans la première série d'expériences de l'auteur, l'objet d'une étude approfondie.

La deuxième série d'expériences fut faite au moyen de l'appareil fig. 9. Celui-ci renfermait 4,212 gr. d'éponge de platine, provenant d'un autre échantillon commandé chez Trommsdorf, et d'un gris plus pâle que le précédent. L'espace libre était, dans les diverses expériences, de 9,4 à 12,7 cm³, et renfermait, suivant la tension et la température, 0,04 à 0,31% de l'hydrogène sous forme gazeuse.

Les résultats de ces déterminations, faites avec grand soin, sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5.

Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd*.	Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd*	Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd*.
0°	760	0,534	10°	191	0,493	20°	43	0,450
	476	0,521		70	0,473		11	0,419
	128	0,495		23	0,451		7	0,396
	46	0,474		6	0,419		6	0,368
	14	0,451		6	0,396		7	0,343
	5	0,419		6	0,343		7	0,310
	5	0,396	20°	759	0,512		11	0,183
10°	760	0,523		275	0,490		6	0,078
	609	0,517		115	0,472		9	0,070

Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*	Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*	Temp.	Tension en mm	Atomes *H* par 1 at. *Pd*
30°	381	0,487	70°	61	0,341	120°	745	0,397
	9	0,396		60	0,101		565	0,379
	8	0,343		65	0,088		434	0,356
40°	760	0,493		60	0,076		402	0,331
	502	0,483		49	0,069		396	0,298
	259	0,467	80°	776	0,451		394	0,265
	117	0,448		473	0,437		377	0,200
	38	0,418		231	0,412		360	0,173
	15	0,396		136	0,392		367	0,131
	14	0,368		102	0,366		355	0,109
	13	0,342		95	0,340		328	0,093
	12	0,309		91	0,307		262	0,082
	18	0,183		98	0,180		206	0,072
	16	0,078		84	0,100		181	0,065
	17	0,069		90	0,087	130°	718	0,375
50°	760	0,483		79	0,076		574	0,352
	647	0,478		66	0,068		535	0,327
	30	0,396	90°	114	0,099		527	0,294
	23	0,368		120	0,086		493	0,196
	23	0,342		104	0,075		472	0,169
	23	0,102		88	0,068		471	0,128
	28	0,089	100°	770	0,427		468	0,105
	28	0,077		441	0,406		407	0,091
	27	0,069		309	0,387		320	0,081
60°	798	0,473		221	0,362		250	0,071
	481	0,460		200	0,337		220	0,064
	257	0,443		206	0,304	140°	747	0,346
	109	0,416		204	0,271		707	0,322
	50	0,395		201	0,205		706	0,289
	42	0,367		197	0,177		685	0,257
	36	0,342		197	0,136		650	0,192
	38	0,309		205	0,113		623	0,165
	42	0,182		194	0,097		620	0,124
	41	0,101		162	0,085		601	0,102
	44	0,089		134	0,074		490	0,089
	38	0,077		118	0,067		383	0,079
	38	0,069	110°	257	0,095		299	0,070
70°	615	0,456		209	0,084		261	0,063
	86	0,394		171	0,073	150°	914	0,283
	66	0,367		146	0,066		891	0,251

Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*	Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*	Temp.	Tension en mm.	Atomes *H* par 1 at. *Pd.*
150°	850	0,186	160°	661	0,084	180°	1366	0,103
	817	0,159		516	0,075		1071	0,089
	797	0,119		403	0,067		846	0,079
	715	0,098		357	0,060		666	0,072
	679	0,086	170°	1468	0,267		518	0,064
	452	0,078		1467	0,235	190°	1534	0,098
	349	0,069		1393	0,171		1188	0,086
	307	0,062		1355	0,144		928	0,077
160°	1146	0,277		1190	0,108		740	0,070
	1140	0,244		949	0,092		577	0,063
	1069	0,181		753	0,082	200°	636	0,061
	1060	0,153		586	0,073	210°	696	0,060
	998	0,114		458	0,066	220°	760	0,058
	827	0,095		417	0,059			

Les valeurs ont été traduites en courbes, dans la fig. 10, pour la plupart des températures examinées.

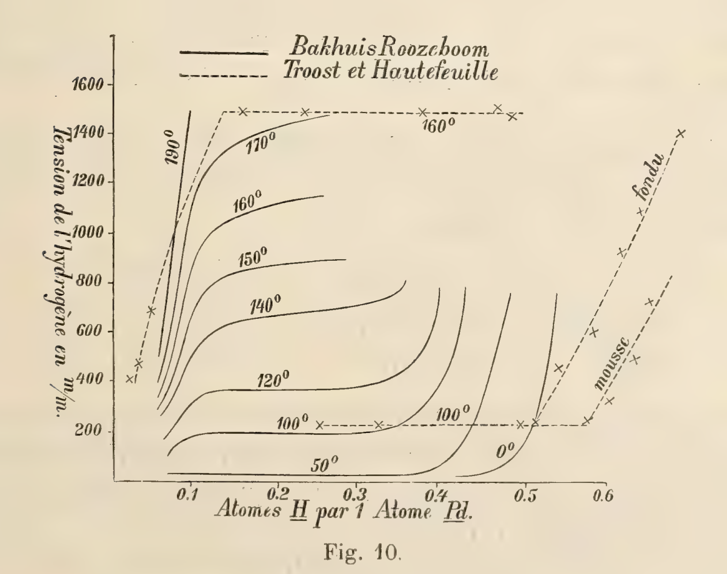


Fig. 10.

§ 5. Discussion des résultats.

Le caractère général des courbes se montre, dans toutes les expériences, coïncider le mieux avec celui des courbes figs. 2 et 4. A une température quelconque, la tension gazeuse commence par croître assez rapidement avec la quantité du gaz occlus par le palladium. Puis le processus entre *peu à peu* dans une période, pendant laquelle la tension n'augmente pas ou augmente relativement peu quand la concentration du gaz dans le *Pd* augmente. *Peu à peu* s'établit enfin une autre période, dans laquelle la tension augmente rapidement avec la concentration.

La courbe des tensions se compose donc nettemment de trois parties. Examinons les séparément.

I. Partie moyenne de la courbe.

Cette partie devient évidemment d'autant plus courte que la température est plus élevée. On n'est toutefois pas encore parvenu à atteindre la température à laquelle cette partie disparaît complètement. Vers 200° il n'en est à coup sûr pas encore ainsi. A 230° et 250° les expériences n'ont pu être assez prolongées pour permettre une conclusion quelconque à ce sujet.

Cette région moyenne, d'après MM Troost et Hautefeuille, serait horizontale. On voit dans le tableau de la page 55 qu'ils ont obtenu

	Atomes *H* par 1 at. *Pd*.	Tension en mm.	Temp.
Pd fondu	0,335—0,509	225—238	100°
Pd mousse	0,250—0,507	224—227	100°
Pd?	0,167—0,491	1475—1500	160°

Les tensions constantes obtenues avec le fil de palladium sont d'accord avec ces résultats. Les auteurs trouvèrent (mais ne donnent pas les limites dans lesquelles la tension resta constante): 232 et 1475 mm.

Dans les deux expériences de M. Bakhuis Roozeboom,

la tension, à des températures de 100° et plus bas, était également constante dans les limites d'erreur. Les concentrations différaient beaucoup, tant dans les deux séries d'expériences qu'avec la température.

A 120° et à des températures plus élevées, la partie moyenne des courbes commence au contraire très nettement à monter. Il est remarquable que la région moyenne des courbes de M. Roozeboom correspond, dans sa première expérience, avec la même partie de mes courbes relatives à 120° et à de plus hautes températures. Dans la deuxième expérience de M. Roozeboom, l'ascension est plus marquée aux hautes températures.

On doit se demander si l'écart de la position horizontale présenté par la partie moyenne doit être attribué à des impuretés dans l'hydrogène. Eu égard au mode de préparation, c'est à de l'air entrainé qu'il faudrait songer tant d'abord L'oxygène de cet air donnerait indubitablement de l'eau avec une partie de l'hydrogène absorbé, et cette eau se répandrait à l'état de vapeur, en même temps que l'azote, dans l'espace libre.

Mais la proportion d'impuretés aurait dû être très considérable pour expliquer les ascensions observées. L'erreur dépend naturellement de la quantité d'hydrogène introduite dans l'appareil et de l'espace libre. Comme ce dernier était connu dans chaque expérience particulière, on peut calculer que dans l'occlusion de 0,4 atome de H à 120°, par exemple, une proportion de 1% d'un gaz non absorbable [1]) aurait provoqué une tension de plus de 4 cm. Pour expliquer l'as-

[1]) Si un gaz quelconque mélangé à l'hydrogène était également absorbé par le palladium, la courbe observée devrait être le résultat d'une combinaison de la courbe pour l'hydrogène et de celle pour le gaz étranger. Cette dernière pourrait ou bien *a.* présenter une région moyenne horizontale, ou bien *b.* être une ligne droite ou courbe ascendante. C'est dans ce dernier cas seulement que la souillure provoquerait l'apparition, dans

cension de 12 cm. (entre 0,1 et 0,4 atome) de la partie moyenne, il faudrait donc admettre une forte proportion d'impuretés.

Cette hypothèse est d'ailleurs complètement écartée quand on compare l'ascension de la partie moyenne à haute et basse température.

On pourrait en effet, dans le cas le plus défavorable qu'on puisse s'imaginer, attribuer aux impuretés la valeur totale de la tension, à 20° et pour 0,47 atome H (21 mm). L'élévation de la température jusque 120° augmenterait la tension du gaz étranger. J'ai calculé toutefois que l'augmentation de volume résultant de l'abaissement du mercure dans le tube manométrique rend impossible l'augmentation de la tension. Il faudrait donc qu'à 120° (et une teneur en H égale à 0,42 atome), la tension partielle des impuretés ne fut dans aucune condition supérieure à 20 mm., tandis que dans la courbe relative à 120° l'ascension de la partie moyenne est environ 6 fois plus grande.

L'ascension observée dans la partie moyenne ne peut donc être aucunement expliquée par la présence de gaz étrangers. Cela ne veut pas dire toutefois qu'il ne puisse en résulter de légers écarts.

Dans les expériences de M. Roozeboom, l'ascension, très évidente à de hautes températures, peut encore moins s'expliquer par les impuretés. Celles-ci, qui ne pourraient dans tous les cas avoir été qu'en faible quantité, auraient du être en effet rapidement chassées, car entre deux séries successives d'expériences il y eut rarement moins de gaz de chassé

---

la courbe, d'une partie moyenne ascendante, alors même que cette partie serait horizontale pour l'hydrogène pur. On ne peut, sans connaître la manière de se comporter du gaz inconnu, calculer la valeur numérique de l'influence du gaz étranger sur la forme de la courbe résultante. Mais comme l'absorption d'air par le Pd est extrêmement faible, on peut dire que cette influence différera peu de celle qu'on observe quand le gaz étranger n'est pas occlus.

qu'il ne correspondait à l'espace libre, et souvent ce fut un multiple de cette quantité.

Une autre explication pourrait être cherchée dans la modification lente du *Pd* par l'élévation de la température à 200° et 250°, qui fut appliquée dans chaque série. Mais jamais des variations pareilles ne furent observées, car quand la température plus basse fut rétablie, il y eut moyen de constater à plusieurs reprises que la tension correspondant à cette température se rétablit également. Des observations de cette nature furent encore faites pour les deux parties fortement ascendantes des courbes [1]).

Une troisième explication pourrait être cherchée dans le fait que le *Pd* était souillé d'un métal étranger. Le platine p. ex. montre une absorption continuelle de l'hydrogène, et, s'il venait à être mélangé au palladium, il en résulterait dans tous les cas l'apparition d'une partie moyenne ascendante dans les courbes. Mais la purification minutieuse, à laquelle fut soumise la mousse de palladium devant servir à mes expériences, rend extrêmement improbable que cette explication soit la vraie.

Je me vois donc forcé de conclure que l'existence d'une région moyenne ascendante dans les courbes, lors de l'absorption d'hydrogène par le palladium, est réellement une caractère propre du phénomène.

Or, tandis que l'existence d'une partie moyenne horizontale démontrerait la coëxistence de deux phases solides, celle d'une partie moyenne ascendante démontrerait la présence d'une phase solide unique. Pour les concentrations moyennes, le phénomène ne pourrait donc être considéré que comme une absorption.

Nous verrons à l'instant que cette manière de voir est cor-

[1]) Une modification telle du *Pd* qu'elle influe sur l'absorption ne semble, d'après Graham (*Chem. News.* Vol. 19, p. 52) se produire qu'à l'application du rouge.

roborée par l'étude des autres parties des courbes ; mais je ferai déjà remarquer dès maintenant que nous nous trouvons nécessairement conduits à admettre que la quantité absorbée dépendra, à même tension et même température, de l'état de la substance solide.

Il n'est donc pas étonnant, d'après cette hypothèse, que les hauteurs moyennes de la partie moyenne des courbes diffèrent sensiblement dans les diverses expériences. Je choisirai comme données de comparaison les résultats de MM. Troost et Hautefeuille, relatifs à la valeur de la tension constante. J'ai choisi mes résultats relatifs à une teneur en hydrogène égale à 0,25 atome.

Tension en mm.

Temp.	*Tr*	*H*	R_1	R_2	Temp.	*Tr*	*H*	R_1	R_2	*H*
0°	—	—	—	5	100°	232	220	225	205	280
10	—	—	—	6	110	336	279	—	—	Pallad.
20	10	16	—	7	120	467	361	430	394	feuille.
30	16	25	—	—	130	624	502	—	500	
40	25	34	—	13	140	812	661	730	685	
50	36	50	—	23	150	1104	876	—	891	
60	50	70	—	40	160	1475	1145	1200	1140	
70	65	97	—	60	170	1840	1457	1500	1467	
80	106	130	110	95	180	—	1860	—	—	
90	160	171	—	—						

Tr = Troost et Hautefeuille, Expériences avec le *Pd* fondu, fil et mousse.

H = Hoitsema, Expériences avec le *Pd*-mousse.

R_1, R_2 = Roozeboom, 1 et 2, Expérience avec le *Pd* éponge.

II. Première partie ascendante de la courbe.

La présence d'une partie ascendante dans la courbe de tension complète a été découverte d'abord par MM. Troost et Hautefeuille. Ils passèrent à 160°, et par enlèvement d'hydrogène, d'une partie de la courbe où la tension était

constante, entre les teneurs en H de 0,167 et 0,052 atome (voir p. 55), à une partie où la teneur était décroissante. Ils tirèrent eux-mêmes la conclusion que „nous rentrons alors dans les conditions d'un phénomène de dissolution."

Ils n'ont pas toutefois étudié cette transition de plus près; ils ne font même qu'en faire mention en note. Il demeure dès lors douteux: 1° à quelle teneur en H a eu lieu le passage de la première partien de la courbe à la seconde; 2° si cette teneur a varié avec la température, et si le passage s'est produit instantanément ou peu à peu.

Les présentes expériences ont jeté de la lumière sur ces diverses questions. C'est surtout dans la deuxième série d'expériences de M. Roozeboom et dans mes recherches propres que la partie de courbe dont il s'agit ici a été spécialement étudiée. Il résulte de ces expériences que ces courbes convergent, à toutes les températures, vers l'origine des coordonnées [1]); qu'à partir de ce point les courbes sont d'abord des droites ou des lignes convexes vers l'axe des x, et deviennent concaves un peu plus loin; qu'à des températures plus élevées elles passent insensiblement à la partie moyenne presque horizontale; enfin que la transition est, à de basses températures et dans quelques expériences (M. Roozeboom) beaucoup plus brusque que dans d'autres (mes expériences au-dessous de 100°). Comme de plus, à haute température, la partie moyenne s'écarte davantage de l'horizontale, il n'y a pas bien moyen d'indiquer des points de transition déterminés entre les deux parties de courbe. Si l'on considère comme points de transition ceux auxquels le changement de direction est le plus considérable, il résulte de mes expériences que ces points correspondront à une teneur en hydrogène absorbé variant, de 20° à 190°, entre 0,05 et 0,13 atome

[1]) Ces résultats ne sont donc pas d'accord avec les expériences de Graham. Cet auteur rapporte *qu'à température ordinaire*, dans le vide, le *Pd* ne perd rien, quand il a été chargé par voie électrolytique. Des expériences plus précises relatives à ce point seraient hautement désirables.

environ. Dans les expériences de M. Roozeboom, la déviation la plus forte, entre 20° 170°, correspond à 0,07—0,13 atome *H*. Les courbes de cet auteur sont en général situées bien plus vers la droite que les miennes. Cela peut tenir en partie à ce que j'ai admis (p. 61) l'élimination complète de l'hydrogène à 200°, dans le vide tandis que M. Roozeboom a chauffé finalement jusque 400°. S'il restait encore à 200° un peu d'hydrogène dans le palladium, toutes les valeurs que j'ai obtenues pour le gaz absorbé devraient être augmentées de cette quantité restante. Celle-ci sera dans tous les cas très faible [1]). Les courbes relatives au palladium en feuille (expér. de Troost et les miennes) s'incurvent au contraire vers la gauche.

Au nombre des circonstances qui provoquent ces différences, il faut compter sans nul doute la nature du palladium. En effet, comme l'ont déjà fait observer MM. Troost et Hautefeuille, cette partie ascendante ne peut être considérée que comme l'indice d'une absorption continue. Si l'on a égard à la règle des phases, cela veut dire qu'il n'y a qu'une phase solide unique, de composition variable suivant la valeur de la tension. A toutes les tensions qui appartiennent à la première portion de la courbe, l'hydrogène absorbé se répand d'une manière homogène dans la masse du palladium. La teneur en hydrogène de la solution solide doit dépendre alors, p et t demeurant constants, de la nature du dissolvant.

Le passage graduel de la première partie à la seconde, qui est mis hors de doute par les présentes expériences, apporte une nouvelle preuve en défaveur de l'hypothèse de MM. Troost et Hautefeuille, suivant laquelle au-delà d'une certaine concentration la solution passe à l'état de combinaison. Il faudrait alors en effet que la courbe ascendante passe très brusquement, à cette concentration, à une partie moyenne horizontale.

---

[1]) M. Roozeboom trouva dans certaine expérience que dans le vide, entre 278° et 400°, il y eut 0,009 atome *H* d'éliminé.

III. Dernière partie ascendante de la courbe.

Ce que rapportent MM. Troost et Hautefeuille relativement à ce point est également très concis. Il disent: „des séries d'observations faites entre 20 et 180 degrés nous ont appris que dans ces limites de température le phénomène conserve le même caractère, c. à d. que la tension reste invariable dès que le volume d'hydrogène fixé n'est plus supérieur à 600 volumes, qui correspondent à la formation de Pd_2H". Cependant les auteurs se contentent de citer comme preuve les valeurs relatives à 100°. C'est en effet à cette température que la tension commence à croître (voir p. 55), du moment que la teneur en *H* du *Pd* fondu et de la mousse de *Pd* dépasse 0,509 et 0,507 atome.

A 160°, la teneur la plus élevée qu'ils rapportent est de 0,491 atome; ils ne mentionnent pas d'ascension de la courbe.

Il n'y a donc en réalité aucune preuve que la deuxième forte ascension de la courbe commence à 0,5 atome *H*. Les présentes expériences enlèvent tout fondement à cette hypothèse. Mes recherches sur la mousse de palladium et la première expérience de M. Roozeboom avec l'éponge de palladium concordent très bien, jusque 100°, au point de vue de la dernière portion ascendante. Au-delà de 100°, l'écart n'est que très faible. Si nous prenons la moyenne des valeurs, pour le passage à la dernière partie fortement ascendante, nous trouvons:

10°	0,60
50°	0,58
100°	0,54
120°	0,50
150°	0,44
180°	0,37

Ce n'est donc, dans ces expériences, qu'à 120° environ qu'apparaît, pour 0,5 atome *H*, la forte incurvation dans la courbe.

Dans la deuxième expérience de M. Roozeboom avec l'éponge de platine, la deuxième courbure apparaît, pour toutes les températures, à des valeurs très différentes de celles qui précédent. C'est par exemple de 0° à 140° entre 0,45—0,35 atome.

La transition se trouve donc aussi sous la dépendance de la nature du palladium.

Il résulte de cette différence dans le point de transition à la partie fortement ascendante de la courbe que ces parties différent considérablement dans les figs. 7 et 10. Elles concordent néanmoins très approximativement au point de vue de la direction, de même qu'avec la courbe du palladium en feuille à 100° [1]). Il faut donc, de même que la première partie ascendante, considérer également la partie en question comme l'indice d'une absorption qui augmente constamment avec la tension. Cette absorption caractérise la formation d'une solution solide. L'écart entre les diverses expériences ne doit donc pas nous étonner à ce point de vue.

MM. Troost et Hautefeuille ont voulu toutefois attribuer cette absorption à l'existence d'une combinaison Pd_2H, antérieurement formée. Mais dans ce cas on ne peut voir pourquoi il y aurait quelque différence dans les dernières parties des courbes; peu importe d'ailleurs qu'on admette encore divers états de Pd_2H, suivant l'état du *Pd* lui-même, d'où il est résulté.

Il faudrait de plus que le début de la partie ascendante ne se trouvât correspondre, à aucune température, à une

[1]) Il est remarquable que la dernière partie de la courbe relative à 100°, dans les expériences de MM. Tr. et H., est bien moins rapidement ascendante (voir fig. 10), et donne de plus pour le *Pd* mousse et fondu deux lignes parallèles. Comme on ne sait rien de la quantité de *Pd*, de l'étendue de l'espace libre et de la pureté de l'hydrogène, on ne peut soumettre à la critique la valeur de ces expériences. L'écart entre les tensions données par la mousse et le *Pd* fondu pourrait encore tenir à une erreur dans la détermination du poids spécifique de la mousse, car les auteurs donnent en volumes, par volume de *Pd*, la teneur en gaz du métal.

teneur moindre que 0,5 atome *H*. Il faudrait en troisième lieu que le passage à la partie ascendante eût encore lieu brusquement. Ce dernier point a également fait l'objet d'une étude détaillée, et a conduit au résultat que la transition a lieu peu à peu à toutes les températures, surtout aux hautes températures.

Si l'on réfléchit enfin que le caractère horizontal de la partie moyenne n'a pu être confirmé davantage à un examen plus détaillé, et qu'il n'y a pas non plus de passage brusque de la première partie ascendante à la partie moyenne *il ne reste plus aucune raison d'admettre l'existence d'une combinaison* Pd_2H.

On se demandera à présent s'il n'y aurait pas ici un exemple du cas B II examiné au § 1 (fig. 4), dans lequel fut admise la coëxistence de deux solutions solides, p. ex. de concentration respective c_1 et c_2. Nous avons conclu en cet endroit que la tension devrait commencer par croître à partir de 0, jusqu'à ce que le gaz se fût dissout jusqu'à la concentration c_1. Quand l'absorption de gaz continue, il se forme une deuxième solution de concentration c_2, de manière que la masse correspondant aux concentrations comprises entre c_1 et c_2 doit être regardée comme composée de deux espèces de particules: $Pd\,Hc_1$ et $Pd\,Hc_2$. Dans cette hypothèse, la tension devrait demeurer constante entre les concentrations indiquées.

Les valeurs c_1 et c_2 varieraient alors l'une et l'autre avec la température. L'hypothèse précédente répondrait donc mieux aux faits, à ce point de vue, que celle d'admettre une combinaison $Pd_2\,H$. Ces valeurs, ainsi que la forme des courbes ascendantes, pourraient également dépendre dans ce cas de l'état du *Pd*. Les valeurs de c_1 et c_2 seraient p. ex. respectivement, pour la mousse de *Pd*:

à 100° : 0,05 et 0,54
à 180° : 0,13 et 0,37.

Les compositions des solutions solides coëxistantes se rapprocheraient donc l'une de l'autre quand on élève la température.

Cependant cette hypothèse ne s'accorde pas complètement avec la totalité des phénomènes. En effet, la partie moyenne de la courbe, entre c_1 et c_2, n'est pas horizontale, et ne passe pas brusquement en ces points aux parties ascendantes.

D'autre part cependant il ne faut pas perdre de vue que, ayant affaire ici à une ou plusieurs solutions solides, nous pouvons très probablement nous attendre à ce que l'équilibre soit bien plus lentement atteint que dans le cas de solutions liquides. En effet, il doit y avoir diffusion gazeuse dans des corps solides.

Si l'on avait obtenu chaque fois, sous température constante, une série d'observations, on pourrait voir p. ex., sous tension croissante, la concentration s'élever au-dessus de c_1, sans que la deuxième solution de teneur c_2 prenne naissance. Ou bien inversément, sous tension décroissante, la concentration pourrait s'abaisser au-dessous de c_2, sans formation d'une seconde solution de teneur c_1. Mais si la séparation était réellement retardée, il en résulterait, sous tension croissante, pour les concentrations $> c_1$, des tensions trop grandes, et sous tension décroissante, pour les concentrations $< c_2$, des tensions trop faibles. La courbe obtenue s'écarterait donc de l'horizontale en sens opposé à celui qui a été observé.

Il est vrai que les expériences n'ont pas été faites isothermiquement, et ceci détruit la conclusion tirée.

Quand, dans une expérience faite à une teneur déterminée en H, la température fut élevée, la quantité d'hydrogène combiné devint régulièrement plus faible (voir Tabl. I), une portion de gaz s'échappant pour produire l'élévation de tension. Etant donné à une température déterminée un mélange de deux solutions solides a_1 et b_1 (b_1 étant plus riche en H que a_1), et supposant que les solutions solides a_2 et b_2 puissent coëxister à certaine température et certaine pression plus élevées (a_2 renfermant plus de H que a_1 et b_2 moins

de H que b_1), le passage du premier état au deuxième constitue une réaction fort compliquée. La quantité d'hydrogène libre augmente; les solutions perdent de l'hydrogène; la solution a_1 absorbe H, et la solution b_1 en perd. Il y a plus: la quantité de solution b_1 diminue, celle de solution a_1 augmente; une partie de la solution riche en H s'est transformée en solution plus pauvre. Et si l'on tient compte du fait maintes fois observé au cours des expériences, que l'absorption de H n'a pas généralement lieu avec la même vitesse que la perte de H, on se représentera aisément que, vu la complication des phénomènes, l'élévation de température provoquera une élévation de tension un peu trop forte. Et cette élévation sera d'autant plus considérable qu'une plus grande quantité des solutions solides b doit passer à l'état de solutions a; en d'autres termes, que l'augmentation de la quantité d'hydrogène libre, à élévation égale de température (dépendant du volume des parties de l'appareil), est plus considérable.

Ce dernier fait explique peut-être pourquoi, dans les expériences de M. Roozeboom, l'ascension des parties moyennes est généralement moins prononcée que dans les miennes. L'espace libre était relativement plus petit dans les premières expériences.

En terminant cette discussion des phénomènes observés, nous nous voyons donc conduit à ce résultat, que la courbe exprimant, pour une température déterminée, la tension d'hydrogène en fonction de la quantité absorbée de ce gaz, possède, aux teneurs moyennes, une tendance à se rapprocher d'une droite parallèle à l'axe des concentrations. Cette tendance est le plus évidente aux basses températures. On voit de plus que l'écart de l'horizontale peut dans certains cas disparaître; et finalement, qu'il y a pour divers états du palladium différentes courbes [1]), qui toutefois conservent toutes le même caractère.

[1]) La relation entre la quantité absorbée et l'état du palladium ressort aussi très nettement des expériences de Graham, faites avec une très

Nous avons jusqu'ici régulièrement représenté la manière de se comporter de l'hydrogène envers le palladium par des courbes (*p*, *c*), *t* étant constant, qui sont en général propres à donner un bon aperçu général. On pourrait évidemment considérer aussi les courbes (*p*, *t*), *c* étant constant, ou les courbes (*c*, *t*), *p* étant constant. Les premières n'ont aucune valeur particulière; les deuxièmes ont un intérêt spécial à condition qu'on fasse *p* = la pression atmosphérique. La courbe (*c*, *t*) donne alors la quantité d'hydrogène absorbée sous la pression atmosphérique et à diverses températures.

Il va de soi que la courbe (*c*, *t*) variera aussi quelque peu avec la nature du palladium employé. Mais en général, comme on peut le déduire des figs. 7 à 10, elle aura la forme représentée fig. 11. Partant du *Pd* saturé d'hydrogène à basse température et sous pression atmosphérique, le métal perdra assez régulièrement d'abord de l'hydrogène, quand la température s'élève (partie I de la courbe). Bientôt il y a une assez petit intervalle de température durant lequel il y a beaucoup de gaz d'éliminé (partie II). Cette partie serait horizontale, si dans les figs. 7 à 10 les parties moyennes étaient exactement horizontales. Les différentes expériences permettent de fixer l'intervalle de la partie II entre 140 et 150° environ.

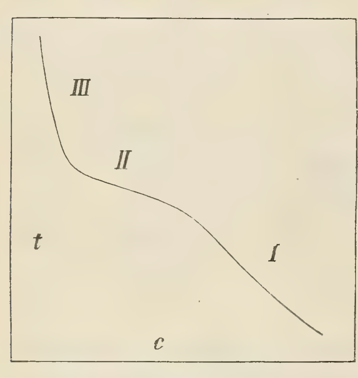


Fig. 11.

Puis il y a encore perte lente quand la température s'élève (portion III).

grande quantité d'échantillons de métal, et aussi bien en faisant passer l'hydrogène sur le palladium sous pression atmosphérique qu'en le chargeant par l'électrolyse. Graham fait même une fois mention d'un métal colloïde (*Chem. News.* Vol. 18, p. 57).

L'hypothèse qui considère l'occlusion d'hydrogène par le palladium comme une absorption continue n'est en aucune manière en désaccord avec les phénomènes observés. Cependant elle ne peut rendre compte de la forme particulière présentée dans le cas actuel par la courbe (p, c). Le phénomène se distingue radicalement à ce point de vue de tous les autres cas d'absorption de gaz étudiés, dans lesquels les courbes (p, c) montrent un trajet bien plus régulier.

Il est donc à désirer que l'on tâche d'expliquer cet écart. Peut-être pourrait-on s'y prendre de la manière suivante.

Quand, à une température déterminée, un gaz est condensé à l'état de liquide, les molécules gazeuses subiront fréquemment des chocs par suite de leur rapprochement considérable. D'où il suit qu'il y aura tendance des molécules à s'éloigner les unes des autres; et si l'existence d'un liquide n'est pas rendue impossible, cela ne peut tenir qu'à une action attractive entre les molécules. La résultante de ces actions est une force dirigée vers l'intérieur, agissant sur les molécules de la couche externe. Seules les particules animées des mouvements les plus rapides seront capables de vaincre l'attraction régnant dans la couche limite. Quand la température s'élève, le nombre de ces dernières molécules augmente; à la température critique, la vitesse des molécules est devenue si grande que l'attraction moléculaire ne suffit plus à maintenir une masse moléculaire dense à côté d'une masse moins dense. Si toutefois les molécules d'un liquide en évaporation subissent non seulement des attractions mutuelles, mais encore une attraction d'autre nature, dirigée vers l'intérieur du liquide, beaucoup de molécules, qui à l'origine étaient encore capables de se dégager de la couche limite, n'y arriveront plus à présent, par suite de l'action supplémentaire. Dans le deuxième cas, à la même température, la tension de la vapeur saturée sera diminuée. Même à la température critique du liquide pur, le mouvement moléculaire n'aura pas encore atteint la valeur nécessaire à vaincre l'attraction beaucoup plus forte. Ce n'est qu'à une température

plus élevée que cela sera le cas; la „température critique” s'est élevée sous l'influence de l'action supplémentaire.

La condensation considérable, subie par lez gaz sous l'action de certains corps solides, est très probablement le résultat d'une attraction entre les molécules du solide et du gaz. Il est donc très bien possible que le corps solide exerce sur le gaz l'effet cité plus haut. On se demandera si chez le palladium et l'hydrogène il n'y aurait pas quelque chose de semblable, de manière qu'à des températures supérieures à la température critique du gaz des molécules d'hydrogène, se trouvant à l'état de forte condensation dans le voisinage de molécules de palladium, puissent se comparer à *de l'hydrogène condensé à l'état de liquide*. J'ai régulièrement, dans les tableaux 1 et 2 (§ 3), indiqué dans une des colonnes le volume, calculé d'après les résultats des mesures, que possèdent 2 mgr. d'hydrogène occlus dans la mousse de palladium à diverses températures. Il est difficile de trouver le volume véritable, car la détermination (pycnométrique) du poids spécifique de la mousse de palladium ne donne pas le volume réel des particules du métal. On obtient ce volume augmenté de certains espaces intra- et extramoléculaires. Admettant 7,14 comme poids spécifique de la mousse de palladium, j'ai considéré le volume du palladium, qu'on en peut déduire, comme représentant également le volume de l'hydrogène absorbé. Ceci n'est évidemment pas exact, et le volume en question doit être diminué entre autres du volume réel des molécules de palladium. D'où une erreur, qui a toutefois la même influence relative sur les divers volumes d'hydrogène. On voit donc qu'en raisonnant sur les valeurs obtenues on ne pourra négliger la manière dont on y est arrivé.

La fig. 12 donne une représentation graphique des modifications de la tension et des volumes d'hydrogène. La tension s'élève graduellement à mesure que le volume diminue, suivant une courbe à convexité vers l'axe des volumes. Au bout d'un certain temps, il y a passage à une partie plus

horizontale, indistincte à basse température, mieux visible à température plus élevée. Puis la courbe s'élève de nouveau et même avec une rapidité sensiblement plus forte quand le volume diminue que pour de grands volumes gazeux. La

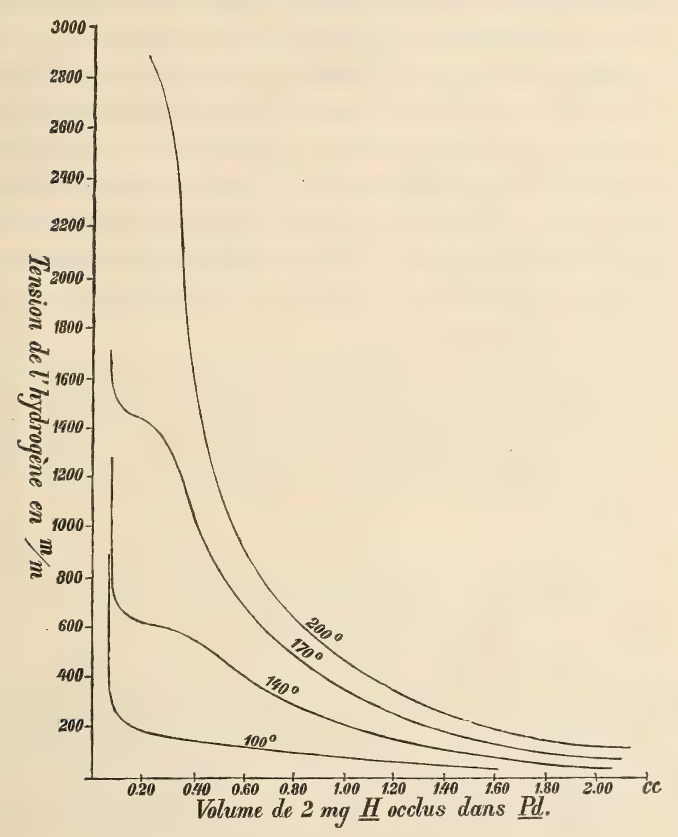


Fig. 12.

partie moyenne, dont le parcours est le plus franchement horizontal, n'est, il est vrai, pas susceptible d'une mesure précise. Surtout les transitions successives sont peu marquées. Cependant le caractère des courbes rappelle fortement les courbes qui expriment les relations entre v et p lors de la condensation des vapeurs au voisinage de leur température critique.

Cette comparaison semble corroborer l'hypothèse précédemment énoncée, que l'attraction du palladium sur l'hydrogène amène celui-ci après absorption à un état tel, qu'il a quelque analogie avec l'état liquide. Cela se passe à des températures de beaucoup supérieures à la température critique de l'hydrogène pur.

D'autres phénomènes d'absorption de gaz par des corps solides n'ont pas permis d'observer pareille forme spéciale des courbes comme dans le cas du palladium et de l'hydrogène. Ce fait, d'après la manière de voir ici exprimée, s'expliquerait par ce que dans ces différents cas les phénomènes correspondant aux états critiques ne se montreraient qu'à des températures de beaucoup inférieures aux températures d'expérience. Ou bien les observations n'ont pas été continuées à des concentrations suffisamment fortes.

Aussi longtemps que l'équation d'état pour les corps solides et les mélanges qui en renferment nous est inconnue, il n'y aura pas moyen de contrôler l'exactitude de l'hypothèse précédente, et d'examiner si elle s'accorde avec la forme montrée par les courbes.

§ 6. Etat moléculaire de l'hydrogène dissous.

Nous allons, en terminant, essayer d'acquérir quelque notion de l'état moléculaire de l'hydrogène dissous dans le palladium.

Les méthodes de détermination du poids moléculaire furent déjà indiquées quand M. Van 't Hoff introduisit dans la science la notion de „solution solide" (voir *Zeitschr. f. physik. Chemie*, Bd. 5, p. 322, 1890).

Même les recherches de MM. Troost et Hautefeuille furent-elles citées à ce propos, et il y eut moyen de déduire des données expérimentales, cependant peu abondantes, que s'il y avait dissolution de l'hydrogène dans le Pd_2H solide, l'hydrogène dissous aurait la formule H_2. Or cette conclusion ne peut être tirée, comme nous venons de le voir.

Si l'on considère la totalité de l'hydrogène comme dissoute dans *Pd*, il est clair que les valeurs correspondant à la partie moyenne et la deuxième partie ascendante de la courbe des tensions représentent des concentrations fortes. Et dans ces conditions on ne peut s'attendre à la régularité dont on tire parti dans la détermination des états moléculaires.

Aussi ne donnerai-je les calculs que pour la première partie ascendante des courbes de tension.

On conclut à la même constitution du gaz, qu'il soit libre ou dissous dans un corps solide, quand la loi de Henry se montre respectée, c'est à dire quand il y a proportionnalité entre la tension gazeuse et la concentration du gaz dissous, ou bien quand $\frac{p}{c} =$ constante, p et c étant les grandeurs susdites.

Si toutefois le gaz en dissolution a la formule H, la relation entre la tension et la concentration du gaz dans la solution ou $\frac{p}{c_2}$ doit être constante (Voir pour les raisonnements Van 't Hoff *l.c.* pp. 329 et 337).

J'ai calculé, pour 2 mgr. d'hydrogène, d'après mes observations [1]), la valeur réciproque de c, le volume d'une quantité déterminée d'hydrogène, telle qu'elle est en solution. Ces valeurs ont déjà été données pour toutes les observations aux tableaux 1 et 2. Soient v ces valeurs; il faut que pv soit constant, quand H_2 est la constitution de l'hydrogène dissous, et que pv soit proportionnel à $\sqrt{p}$ quand H est cette constitution.

Dans le tableau suivant ont été calculées toutes les valeurs de pv et $\frac{pv}{\sqrt{p}}$ qui correspondent à la première partie ascendante des courbes des tensions. Comme au-dessous de 100° le passage à la partie horizontale se fait très vite, je n'ai pas fait usage des courbes pour ces basses températures.

---

[1]) Les valeurs calculées (voir p. 92) sont entachées d'une erreur qui toutefois n'est pas nuisible ici, parce que nous comparons les diverses valeurs auxquelles l'erreur est proportionnelle.

Tableau 5.

Temp.	p	v	$p\,v$	$\frac{p\,v}{\sqrt{p}}$
100°	12,2	2,903	35,42	10,1
	44,9	1,542	69,24	10,2
	93,1	1,050	97,75	10,1
110°	14,2	2,903	41,22	10,8
	52,8	1,592	84,05	11,5
	109,0	1,097	119,6	11,5
120°	17,2	2,903	49,93	12,1
	59,8	1,645	98,36	12,6
	24,0	1,148	142,6	12,8
130°	20,2	3,084	62,30	13,8
	66,3	1,702	112,8	13,9
	138,5	1,204	166,7	14.1
140°	23,7	3,084	73,27	15,0
	75,3	1,762	132,7	15,2
	152,9	1,265	193,3	15,6
150°	26,2	3,084	80,80	15,8
	82,8	1,827	151,3	16,6
	165,4	1,299	214,8	16,6
	393,7	0,771	303,5	15,3
160°	29,2	3,290	96,07	17,5
	90,3	1,898	171,4	18,0
	178,9	1,371	245,3	18,3
	417,2	0,822	342,9	16,8
	666,5	0,555	369,9	14,3
	844,6	0,433	365,7	12,6
170°	32,2	3,290	105,9	18,6
	96,2	1,898	182,6	18,6
	187,9	1,410	265,0	19,3
	434,6	0,851	369,8	17,4
	690,0	0,587	405,0	15,4
	880,0	0,470	413,6	14,0
	1074,6	0,392	421,2	12,8
180°	34,7	3,290	114,2	19,3
	102,7	1,974	202,6	20,5
	197,3	1,452	286,5	20,5
	453,1	0,897	406,4	19,1
	713.9	0,625	446,2	16,7
	909,5	0,519	472,0	15,7
	1116,4	0,437	487,9	14,6
180°	1242,0	0,408	506,7	14,4
	1474,9	0,345	508,8	13,2
190°	38,7	3,524	136,4	22,0
	109,7	2,056	225,5	21,5
	208,8	1,495	312,2	21,5
	469,0	0,949	445,3	20,5
	734,9	0,658	483,5	17,8
	933,9	0,542	506,2	16,5
	1144,4	0,470	537,9	15,9
	1273,9	0,449	572,0	16,0
	1565,7	0,371	580,9	14,7
	1785,4	0,329	587,4	13,9
	2023,6	0.303	613,2	13,6
200°	41,7	3,524	146,9	22,6
	116,2	2,146	249,3	23,1
	218,2	1,542	336,4	22,7
	484,0	0,987	477,7	21,7
	752,3	0,695	522,8	19,1
	453,4	0,574	547,2	17,7
	1167,3	0,504	588,3	17,2
	1297,2	0,474	614,9	17,0
	1595,6	0,411	655,8	16,4
	1822,6	0,366	667,1	15,6
230°	1387	0,850	1181	31,7
	1503	0,732	1098	28,3
	1740	0,658	1135	27,2
	2345	0,525	1231	25,5
	2691	0,499	1343	25,9
	3443	0,404	1391	23,7
	3861	0,352	1359	21,8
	4287	0,307	1361	20,1
250°	1491	0,938	1398	36,2
	1614	0,792	1278	31,9
	1865	0,676	1261	29,2
	2514	0,567	1425	28,5
	2922	0,554	1611	29,6
	3739	0,465	1739	28.5
	4209	0,404	1700	26,2
	4696	0,358	1681	24,6

A 100°, 110° 120°, 130°, 140°, 150°, la relation $\frac{p\,v}{\sqrt{p}}$ se montre être sensiblement constante. Entre 150° et 200°, il en est de même pour les valeurs appartenant aux basses tensions (séparées des autres valeurs dans les tableaux précédents). Quand toutefois, à ces dernières tensions, le quotient $\frac{p\,v}{\sqrt{p}}$ commence sensiblement à diminuer de valeur, $p\,v$ se met au contraire à devenir remarquablement constant. Il est donc tout donné d'admettre que l'hydrogène, quand il se dissout sous faible tension dans le palladium, prend la constitution monoatomique; au contraire, il prend celle de H_2 quand la teneur en hydrogène est plus forte, quand la densité est plus grande. Cette apparition des molécules plus grandes semble commencer (voir les données numériques) quand v devient plus petit que 0,8 (à des températures comprises entre 150° et 200°), l'hydrogène ayant une densité qui dépasse de 27 fois sa densité normale.

A des températures supérieures à 200°, la netteté de la différence que nous venons de reconnaître laisse quelque peu à désirer. On s'attendra donc à ce que l'augmentation de la densité du gaz dissous provoquera encore des complications plus considérables.

Résumé.

1. J'ai donné, pour l'équilibre entre un corps solide et un gaz, et en m'appuyant sur la règle des phases de Gibbs, un aperçu général des variations de la tension, à température constante, en fonction de la quantité de gaz occlus. J'ai considéré divers cas, suivant qu'il prend naissance une ou plusieurs combinaisons chimiques solides, ou bien une ou plusieurs solutions solides, soit seules soit accompagnées de combinaisons.

Les résultats obtenus servirent à contrôler l'action du palladium sur l'hydrogène.

2. Quand on examine attentivement les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, leur hypothèse de l'existence d'une combinaison Pd_2H paraît peu fondée La forme exacte des courbes de tension est restée sujette à grande incertitude dans les traits principaux.

3. L'étude critique des nouvelles expériences de M. Bakhuis Roozeboom et des miennes propres conduit aux résultats suivants:

La courbe des tensions est composée entre 0° et 190° de trois parties, deux parties fortement ascendantes réunies par une partie moyenne peu inclinée, qui est même à peu près horizontale aux basses températures. Il en est ainsi tout au moins dans les expériences avec le palladium en feuille et en éponge; le fait est moins bien visible avec la mousse de palladium. L'étendue de cette partie diminue considérablement à des températures plus élevées.

Les trois parties passent insensiblement l'une à l'autre à toutes les températures, et offrent des différences plus ou moins considérables, suivant la nature du palladium employé, soit feuille, soit éponge ou mousse.

4. Ces résultats sont en désaccord absolu avec l'hypothèse d'une combinaison chimique quelconque. Elles s'accordent provisoirement avec celle de la formation de deux solutions solides non miscibles.

5. Ils donnent dans l'ensemble l'impression d'une absorption continue, qui toutefois se distingue d'autres phénomènes connus de même nature par la forme particulière de la courbe des tensions.

6. J'ai essayé d'expliquer cette particularité en admettant des phénomènes semblables aux phénomènes critiques chez l'hydrogène condensé dans le palladium, et cela à des températures de beaucoup supérieures à la température critique de l'hydrogène liquide.

7. En faisant usage de la loi de Van 't Hoff relative aux solutions solides, il y eut moyen de conclure que l'hydrogène se dissout à l'état de H sous faible tension, et à celui de H_2 sous tension considérable. Ceci ne s'applique toutefois qu'aux faibles concentrations.

Ce travail a été fait essentiellement au laboratoire de Chimie inorganique de l'Université de Leyde.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

THÉORIE GÉNÉRALE DE L'ÉTAT FLUIDE

PAR

H. KAMERLINGH ONNES.

(Extrait d'un mémoire publié en 1881 par l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam).

Première partie.

Les considérations développées dans ce travail reposent sur cette hypothèse, que les molécules de tous les corps liquides ou gazeux, auxquels on peut donner le nom général de fluides, sont des corps élastiques *semblables*, dont les dimensions sont sensiblement invariables, et qui s'attirent avec des forces que l'on peut ramener à une pression dans la surface du liquide, pression qui pour une même substance est proportionnelle au carré de la densité. On admettra en outre le théorème de la théorie mécanique de la chaleur, en vertu duquel l'énergie cinétique des molécules, dans leur mouvement de translation, mesure la température de la substance.

La première partie de notre hypothèse peut paraître très risquée et partant stérile. Pour justifier le point de départ que nous avons choisi, nous rappellerons que dans la déduction de la formule de M. van der Waals, dont découlent tant de lois importantes, non seulement la même hypothèse est prise comme base, mais en outre il est tenu compte, d'une façon originale, de l'influence des dimensions des molécules, supposées sphériques, sur le nombre de leurs chocs: on y arrive en diminuant, dans la formule, le volume du fluide d'une quantité constante b. Aussi longtemps que le volume

du fluide n'est pas très-grand par rapport au volume occupé par les molécules elles-mêmes, ce procédé peut sembler très dangereux. Aussi M. van der Waals ne le considère-t-il que comme une première approximation, et dit lui-même que, pour être exact, du moment que le volume est inférieur à $2b$, il faut tenir compte de la variabilité de b. Le but de cette étude est de faire un pas plus avant dans l'ordre d'idées de M. van der Waals, et de chercher à quelle relation entre le volume, la pression et la température d'un fluide on arrive en abandonnant l'hypothèse de la constance de b, et en tenant compte d'une façon rigoureuse de l'influence des dimensions des molécules sur le nombre des chocs.

Comme nos connaissances sur la théorie des fluides sont peu étendues, il peut être utile d'établir celle-ci sur le principe fondamental que nous venons de donner, et de la soumettre à l'épreuve expérimentale, en vue de déterminer jusqu'à quel point ce principe doit être modifié.

On verra comment la formule générale des fluides, déduite par M. van der Waals de son équation des isothermes, est encore satisfaite pour des volumes qui ne s'accordent pas avec cet isotherme aussitôt qu'on attribue à b une valeur constante, égale à sa valeur dans l'état critique. L'application du principe de la similitude dans le mouvement nous fera voir en outre que cette loi générale des fluides est pour ainsi dire l'expression immédiate de notre principe fondamental.

Du reste la stabilité à l'état de vapeur de quelques combinaisons chimiques à affinité faible peut être invoquée comme une preuve en faveur de l'hypothèse, que la forme et les dimensions des molécules ne varient que très peu pendant le choc.

§ 1.

L'équation des isothermes est déduite suivant la méthode de M. van der Waals.

Soit N le nombre de molécules contenues dans l'unité de volume lorsque la pression moléculaire est représentée par a,

et soit m le volume total occupé par les molécules elles mêmes. Alors le rapport du nombre de chocs moléculaires contre les parois, au nombre que l'on trouverait, pour une même vitesse de molécules, en supposant leurs dimensions négligeables, peut être représenté par

$$\psi(m, v) : 1,$$

ψ étant une fonction dont nous savons seulement qu'elle dépend du volume v occupé par le fluide, et du volume m occupé par ses molécules.

En suivant les raisonnements de M. van der Waals, et employant les mêmes notations:

$R =$ constante des gaz, $\alpha = \frac{1}{273}$,

$a =$ constante moléculaire,

$t =$ température,

$p =$ pression,

on arrive à la formule

$$R(1 + \alpha t) = \left(p + \frac{a}{v^2}\right) v \, . \, \psi(m, v).$$

Nous allons montrer que $\psi(m, v)$ ne peut être qu'une fonction du rapport $\frac{m}{v}$.

A cet effet nous ferons remarquer d'abord que, pour une même valeur de m, et pour un même nombre de molécules, le rapport du nombre de chocs qui se produisent réellement, au nombre de chocs qui se produiraient si les molécules étaient sans dimensions, est indépendant de la vitesse moyenne avec laquelle ces molécules se meuvent. Pour le démontrer nous supposerons que pour une vitesse moyenne déterminée, la même dans les deux cas, les positions des centres de gravité des molécules, une première fois avec, une seconde fois sans dimensions, soient données pour toutes les valeurs du temps t. Introduisons dans ces relations l'expression $st = \tau$, c.à.d.

remplaçons, dans ces fonctions de t supposées connues, l'unité de temps par une autre; cela revient à exprimer que les mêmes positions sont occupées après des durées s fois plus petites, de sorte que, après un temps s fois plus petit, il s'est produit le même nombre de chocs; dans les deux hypothèses sur l'unité de temps le rapport des nombres de chocs est donc resté le même.

Ceci une fois établi, il est facile de faire voir que la fonction $\psi(m, v)$ est la même pour des molécules semblables, n fois plus grandes, dans un espace n fois plus grand. Car, si l'on se figure deux cas, qui ne diffèrent qu'en ceci que dans le premier les dimensions et les vitesses sont $\sqrt[3]{n}$ fois plus grandes que dans le second, il va de soi que dans ces deux états semblables, le rapport du nombre de chocs qui se produisent réellement, au nombre de chocs qui se produiraient entre molécules sans volume propre sensible, doit être le même. Mais d'après le raisonnement précédent, ce rapport reste encore le même quelle que soit la vitesse, de sorte que dans deux états différents la fonction $\psi(m, v)$ ne peut avoir deux valeurs différentes que parce que le rapport $\frac{m}{v}$ est différent.

Au lieu de $\psi(m, v)$ nous pouvons donc écrire $\psi\left(\frac{m}{v}\right)$ et nous pouvons encore faire remarquer que, pour de faibles valeurs de $\frac{m}{v}$, ψ s'approche de l'unité, de sorte qu'en général on peut poser

$$\psi\left(\frac{m}{v}\right) = 1 - r\frac{m}{v} + B\left(\frac{m}{v}\right)^2 + C\left(\frac{m}{v}\right)^3 + \ldots\ldots,$$

ou encore

$$\psi\left(\frac{m}{v}\right) = \left(1 - r\frac{m}{v}\right)\left(1 + B\left(\frac{m}{v}\right)^2 + C_1\left(\frac{m}{v}\right)^3 + \ldots\;.\right)$$

Enfin, si nous représentons par $\chi\left(\frac{m}{v}\right)$ une fonction

$$\chi\left(\frac{m}{v}\right)=1+B\left(\frac{m}{v}\right)^2+C_1\left(\frac{m}{v}\right)^3+\ldots\ldots$$

qui, pour des valeurs très petites de $\frac{m}{v}$, devient égale à l'unité à une quantité du second ordre près,

$$\psi\left(\frac{m}{v}\right)=\left(1-r\frac{m}{v}\right)\chi\left(\frac{m}{v}\right).$$

Cette expression est surtout avantageuse pour la considération de volumes $> 2\,r\,m$. Mais pour des volumes plus petits elle perd cet avantage, et il vaut alors mieux considérer directement la fonction $\psi\left(\frac{m}{v}\right)$.

Pour le moment nous ne chercherons pas la valeur du coefficient r; Clausius l'a évaluée à 8, mais M. van der Waals a montré qu'elle est égale à 4; nous nous bornerons à lui attribuer une valeur *fixe*, indéterminée, et afin de faire mieux ressortir dans quelques cas la concordance avec la théorie de M. van der Waals, nous poserons parfois $r\,m=b$, en faisant remarquer que r a la même valeur pour toutes les substances.

Le résultat de notre recherche, c'est donc que l'équation des isothermes est

$$R\,(1+\alpha\,t)=\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-r\,m)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right),$$

χ étant pour toutes les substances une même *fonction des chocs*.

§ 2.

Faisant usage d'un système de mesures absolues, qu'il est désirable de voir introduire aussi dans la théorie moléculaire, cette équation devient

$$R_0\,(1+\alpha\,t)=\left(P+\frac{A}{v^2}\right)(v-r\,\mathfrak{m})\,\chi\left(\frac{\mathfrak{m}}{v}\right),$$

P, R_0, A et $\mathfrak{m}$ étant les valeurs de p, R, a et m en mesures absolues.

Pour arriver pour A et $\mathfrak{m}$ à des valeurs absolues il faut supposer dans l'unité de volume un nombre de molécules N égal pour toutes les substances.

L'isotherme général ramène la théorie des fluides à la connaissance de deux constantes A et $\mathfrak{m}$, qui dépendent de la nature chimique de la substance, et à celle d'une *fonction des chocs*, la même pour tous les corps.

Cette équation n'est applicable qu'aussi longtemps que nous pouvons admettre notre principe fondamental. Si l'on analyse ce principe, on reconnaît qu'il revient à supposer que les molécules d'un fluide sont soumises à deux espèces de forces, dont les unes, les attractives, agissent continuellement et se font équilibre à l'intérieur du fluide ; tandis que les autres, qui ne se développent que pendant le choc, sont d'un durée excessivement courte. Cette hypothèse n'est certainement plus légitime p. ex. dans le cas des densités de vapeur anormales, où deux ou plusieurs molécules restent accouplées, donc soumises à des forces considérables, pendant un certain temps ; ou bien lorsque, comme dans le cas du passage à l'état solide, il faut tenir compte non seulement des actions exercées entre plusieurs centres moléculaires, mais aussi des actions qui se produisent entre les éléments de diverses molécules. Nous ne pénétrerons pas plus avant dans une théorie plus générale, qui comprendrait toutes les questions pouvant être résolues au moyen de l'isotherme, aussi bien la théorie des densités de vapeur anormales que celle de l'état solide.

Nous n'approfondirons pas non plus la théorie que M. van der Waals voudrait établir sur sa remarque fondamentale (Voir *Continuiteit* etc. p. 104) que la sphère d'attraction est du même ordre de grandeur que la distance des centres des molécules pendant le choc. L'énoncé de ces théories suffit pour faire ressortir qu'il n'est pas probable qu'elles puissent conduire à la formule de Clausius. Et même si cette formule à *trois*

constantes est une formule empirique générale, elle ne nous permet guère de faire avancer la théorie, et le développement de la théorie originale de M. van der Waals à *deux constantes* reste un grand désidératum.

M. van der Waals lui-même a plus d'une fois fait remarquer que ce n'est que par approximation que l'on peut attribuer à b une valeur constante. C'est en considérant le tableau p. 77 (*Continuiteit*, etc.) que j'ai été conduit à admettre que b ne varie que fort peu avec la température, mais considérablement avec le volume dès que celui-ci diffère peu de b lui-même.

Si c'est bien le volume qui a sur b l'influence la plus grande, nous pouvons y voir en quelque sorte une indication que le premier pas dans l'extension de la théorie de M. van der Waals sera l'introduction d'une *fonction des chocs*. Par là on peut, sans introduire de nouvelles constantes auxquelles on ne peut attacher de signification physique précise, ou qui doivent être déterminées pour chaque substance en particulier, rendre l'isotherme applicable à ces volumes qui ne vérifient plus l'isotherme avec $\chi = 1$, c'est-à-dire celui de M. van der Waals; ce sont les volumes correspondant au liquide, qui peuvent exister sous de faibles pressions, et auxquels s'applique la remarquable loi, que M. van der Waals a communiquée dans la séance de l'Académie Royale des Sciences du 25 septembre 1880.

Si l'on veut obtenir pour l'isotherme une deuxième approximation, et que l'on cherche dans ce but quelles sont les perturbations qu'entraîne la variabilité des molécules pendant le choc et avec la température, on devra encore faire attention à ceci, que l'hypothèse de la similitude n'est pas vérifiée en général, de sorte qu'il faudra introduire, pour les diverses classes de molécules semblables, des *fonctions des chocs* différentes.

§ 3.

Passons maintenant à la détermination, au moyen de notre isotherme, des température, pression et volume critiques.

L'isotherme

$$p = \frac{1}{v} \frac{R\,(1 + \alpha\, t)}{\left(1 - r\frac{m}{v}\right) \chi\left(\frac{m}{v}\right)} - \frac{a}{v^2},$$

donne les deux équations

$$0 = \frac{dp}{dv} = -\frac{R\,(1+\alpha\, t)}{(v-rm)^2 \chi\left(\frac{m}{v}\right)} + \frac{2\,a}{v^3} + \frac{m}{v^2} \frac{R\,(1+\alpha\, t)}{(v-rm)\chi\left(\frac{m}{v}\right)} \frac{d\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{d\left(\frac{m}{v}\right)}$$

$$0 = \frac{d^2p}{dv^2} = \frac{2\,R(1+\alpha\, t)}{(v-rm)^3\chi\left(\frac{m}{v}\right)} - \frac{6\,a}{v^4} - \frac{2m}{v^2} \frac{R\,(1+\alpha\, t)}{(v-rm)^2\chi\left(\frac{m}{v}\right)} \frac{d\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{d\left(\frac{m}{v}\right)}$$

$$-\frac{2m}{v^3} \frac{R(1+\alpha\, t)}{(v-rm)\chi\left(\frac{m}{v}\right)} \frac{d\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{d\left(\frac{m}{v}\right)} + \frac{m^2}{v^4} \frac{R\,(1+\alpha\, t)}{(v-rm)\chi\left(\frac{m}{v}\right)} \left[\frac{d\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{d\left(\frac{m}{v}\right)}\right]^2$$

$$-\frac{m^2}{v^4} \frac{R\,(1+\alpha\, t)}{(v-r\,m)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right)} \frac{d^2\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{d\left(\frac{m}{v}\right)^2}.$$

De la première équation on tire

$$\frac{2\,a}{v^3} = \frac{R\,(1+\alpha\, t)}{(v-r\,m)^2\chi\left(\frac{m}{v}\right)} \left[1 - \frac{m}{v^2} \frac{d\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{d\left(\frac{m}{v}\right)} (v-r\,m)\right];$$

en substituant dans la seconde, il vient

$$0 = \frac{2}{\left(1 - r\frac{m}{v}\right)^2} - \frac{3}{\left(1 - r\frac{m}{v}\right)} + \frac{m}{v}\,\frac{d\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{d\left(\frac{m}{v}\right)}$$

$$-2\frac{m}{v}\,\frac{1}{\left(1 - r\frac{m}{v}\right)}\,\frac{d\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{d\left(\frac{m}{v}\right)} + \frac{m^2}{v^2}\left[\frac{d\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{\left(d\frac{m}{v}\right)}\right]^2 - \frac{m^2}{v^2}\,\frac{d^2\log\chi\left(\frac{m}{v}\right)}{d\left(\frac{m}{v}\right)}.$$

Pour tous les corps nous trouvons donc que le rapport $\frac{m}{v}$ est déterminé au moyen de la même équation ; ce qui veut dire que l'état critique est un état *semblable* pour toutes les substances. Si l'on pose $\frac{r\,m}{v_c} = C$, ce coefficient est déterminé, pour toutes les substances, par la même équation

$$0 = \frac{3\,C - 1}{1 - C^2}$$

$$-\frac{C}{r}\,\frac{1 + C}{1 - C}\,\frac{d\log\chi\left(\frac{C}{r}\right)}{d\left(\frac{C}{r}\right)} + \frac{C^2}{r^2}\left[\frac{d\log\chi\left(\frac{C}{r}\right)}{d\left(\frac{C}{r}\right)}\right]^2 - \frac{C^2}{r^2}\,\frac{d^2\log\chi\left(\frac{C}{r}\right)}{d\left(\frac{C}{r}\right)^2}$$

Cette valeur de C une fois trouvée, la première équation donne

$$R\,(1 + \alpha\,t_c) = \frac{a}{rm}\,C''$$

avec

$$C'' = \frac{2\,C\,(1 - C)^2\,\chi\left(\frac{C}{r}\right)}{1 - \frac{C}{r}\,\frac{d\log\chi\left(\frac{C}{r}\right)}{d\left(\frac{C}{r}\right)}\,(1 - C)};$$

de sorte que le produit $R(1+\alpha\, t_c)$ est égal, pour toutes les substances, à $\frac{a}{r\, m}$ multiplié par une constante, la même pour tous les corps.

Enfin, l'isotherme donne

$$p_c = \frac{a}{r^2\, m^2}\, C'$$

avec

$$C' = \frac{C\, C''}{(1-C)\,\chi\left(\frac{C}{r}\right)} - C^2\,;$$

et l'on voit encore que, pour toutes les substances, p_c comporte le même nombre de fois $\frac{a}{m^2}$.

Pour ce qui regarde les constantes C, C', C'', il est facile d'en donner des approximations successives. On obtient une première approximation en posant $\chi = 1$. Notre équation qui détermine C devient alors celle de M. van der Waals:

$$0 = \frac{3\,C - 1}{(1-C)^2}\,;$$

d'où $C = \frac{1}{3}$, ou, en d'autres termes

$$v_c = 3\, r\, m,$$

ce qui correspond à la relation $v_c = 3\, b$ de M. van der Waals.

C'est par une erreur de calcul que dans le mémoire original $v = 3\, r\, m$ est déduit comme seconde approximation.

§ 4.

Mettons maintenant l'isotherme général sous la forme

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{\frac{a}{p_c\, v_c^2}}{\left(\frac{v}{v_c}\right)^2}\right)\left(\frac{v}{v_c} - \frac{r\, m}{v_c}\right)\chi\left(\frac{\frac{m}{v_c}}{\frac{v}{v_c}}\right) = \frac{R\,(1+\alpha\, t)}{p_c\, v_c}$$

et représentons par π, τ et ω les pression, température et volume réduits :

$$\pi = \frac{p}{p_c}, \quad \omega = \frac{v}{v_c}, \quad \tau = \frac{T}{T_c}.$$

Il résulte alors de ce qui précède que l'isotherme prend pour toutes les substances la même forme

$$\left(\pi + \frac{C^2}{C' \omega^2}\right)(\omega - C)\chi\left(\frac{C}{r\omega}\right) = \frac{C'' C}{C'} \tau.$$

C'est la loi générale des fluides, trouvée par M. van der Waals, d'après laquelle *il existe pour toutes les substances une même relation entre les pression, température et volume réduits,*

Il est expliqué par là comment il se fait que cette loi, déduite par M. van der Waals de son isotherme avec $\chi = 1$, soit encore vérifiée pour des volumes qui ne s'accordent plus avec cet isotherme. En déduisant cette relation nous n'avons fait usage d'aucune donnée théorique ni expérimentale relative à la fonction $\chi\left(\frac{m}{v}\right)$, si ce n'est le principe de la similitude.

Si nous nous arrêtons à une première approximation

$$C = \frac{1}{3}, \quad C'' = \frac{8}{27}, \quad C' = \frac{1}{27};$$

et nous pouvons alors mettre l'isotherme sous la forme fondamentale

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right)\chi_1\left(\frac{1}{\omega}\right) = \frac{8}{3}\tau.$$

Nous ferons remarquer que la loi de M. van der Waals peut être déduite aussi de l'isotherme de Clausius, pourvu qu'on admette l'hypothèse, que *α comporte, pour toutes les substances, le même nombre de fois β.*

Si l'on accepte le changement introduit par Clausius dans l'isotherme de M. van der Waals, en même temps que cette hypothèse, on peut introduire encore une fois la

fonction des chocs en remplaçant $v - \alpha$ par $(v-\alpha)\,\chi\left(\frac{\alpha}{v}\right)$. Dans ce cas la loi générale des fluides devient

$$\pi = 8\,(n+1)\left\{\frac{\tau}{[\omega\,(2+3\,n) - n]\,\chi_1\left(\frac{1}{\omega}\right)} - \frac{27\,(n+1)}{8\,\tau[\omega\,(2+3\,n)+n]^2}\right\}$$

avec $n = \frac{\alpha}{\beta}$

§ 5.

La correspondance des isothermes est l'expression immédiate de la similitude dans le mouvement.

Nous allons maintenant suivre une autre voie pour déduire la loi générale des fluides de notre principe fondamental de la similitude des molécules, élastiques et à dimensions sensiblement invariables, sur lesquelles n'agissent de forces que dans la surface du fluide.

Considérons un fluide occupant le volume v, avec un certain nombre, N, de molécules semblables, à poids moléculaire M, qui occupent le volume $\mathfrak{m}$, et se meuvent avec la vitesse u; soit A l'attraction moléculaire en mesure absolue. Cet état de mouvement ne sera stationnaire que moyennant une pression extérieure P. La détermination de la valeur numérique de P en unités absolues, au moyen des valeurs numériques données de $\mathfrak{m}$, v, M, u, N — le problème de la détermination de l'isotherme — est une question purement mathématique, à la solution de laquelle on peut attribuer une signification physique différente, d'après le choix des unités de longueur, de temps et de masse.

Si l'on augmente l'unité de longueur dans le rapport $1 : \sqrt[3]{\mathfrak{m}}$, la pression exercée par les molécules devient $\sqrt[3]{\mathfrak{m}}$ fois plus grande: $P' = P\,\sqrt[3]{\mathfrak{m}}$; la vitesse devient $\sqrt[3]{\mathfrak{m}}$ fois plus petite: $u' = \frac{u}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}}}$. Enfin, soit A' la pression moléculaire qui se manifeste lorsque le même nombre N de molécules se trouve dans la nouvelle

unité de volume, c'est-à-dire un volume $\mathfrak{m}$ fois plus grand que celui qui a servi à déterminer A, et mesuré par une unité de pression $\sqrt[3]{\mathfrak{m}}$ fois plus petite. Alors l'attraction moléculaire devient $(\sqrt[3]{\mathfrak{m}})^5$ fois plus petite; donc $A' = \frac{A}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}^5}}$.

Augmentons maintenant l'unité de masse dans le rapport $1 : M$, la pression deviendra M fois plus petite : $P'' = \frac{P'}{M} = P\frac{\sqrt[3]{\mathfrak{m}}}{M}$; il en sera de même de l'attraction moléculaire $A'' = \frac{A'}{M} = M\frac{A}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}^5}}$; quant à la vitesse elle ne change pas: $u'' = u' = \frac{u}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}}}$.

Introduisons maintenant une nouvelle unité de temps, s fois plus petite que l'ancienne; alors $\tau = st$ sera le temps dans les nouvelles formules. Nous aurons $A''' = \frac{A''}{s^2} = \frac{A}{Ms^2\sqrt[3]{\mathfrak{m}^5}}$; $P''' = \frac{P''}{s^2} = P\frac{\sqrt[3]{\mathfrak{m}}}{Ms^2}$; et $u''' = \frac{u''}{s} = \frac{u}{s\sqrt[3]{\mathfrak{m}}}$.

Donnons à s une valeur telle que $A''' = 1$; posons donc

$$s^2 = \frac{A}{M\sqrt[3]{\mathfrak{m}^5}};$$

alors P''' devient

$$\pi = \frac{P}{\frac{A}{\mathfrak{m}^2}},$$

et l'énergie cinétique moyenne des molécules

$$v^2 = \frac{Mu^2}{\frac{A}{\mathfrak{m}}}.$$

Dans ces conditions la détermination de l'état de mouvement d'un système, rapporté aux nouvelles unités, est ramené à la détermination de l'état de mouvement d'un même nombre de molécules à poids moléculaire $= 1$, volume moléculaire $= 1$, attraction moléculaire absolue $= 1$, remplissant l'espace

$\omega = \frac{v}{\mathfrak{m}}$, tandis que la pression extérieure $= \pi$, et la force vive moyenne des molécules $= v^2$.

En vertu de la proportionnalité entre la force vive et la température absolue, il sera donc possible de déduire des isothermes d'une substance fluide ceux d'une autre; car toutes deux peuvent être ramenées à un même état de mouvement en faisant varier la pression, la température et le volume dans un rapport déterminé.

Si donc on se propose de construire pour diverses substances des surfaces, rapportées aux trois axes coördonnés rectangulaires P, v, t, donnant, comme sections par un plan $t =$ Cte., l'isotherme qui correspond à cette température; on pourra y arriver en partant d'*une seule et même surface*, dont on augmente les trois coordonnées dans des rapports déterminés λ, μ, ν.

Si sur cette surface primitive on détermine le point pour lequel $\left(\frac{dp}{dv}\right)_t = 0$ et $\left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_t = 0$, les coordonnées de ce point sont les pression, température et volume critiques. De même le point critique d'une surface dérivée quelconque est caractérisé par

$$\left[\frac{d(\lambda p)}{d(\mu v)}\right]_t = 0 \text{ et } \left[\frac{d^2(\lambda p)}{d(\mu v)^2}\right]_t = 0.$$

En d'autres termes les rapports des pressions, températures et volumes correspondants, sont ceux des mêmes éléments dans l'état critique. C'est la loi générale de M. van der Waals.

Les raisonnements que nous venons de faire, sont ceux qui conduisent au *principe de la similitude dans le mouvement*, principe que nous devons à Newton. Nous avons donc ici une première application très simple de ce principe à la théorie moléculaire; il ressort de notre raisonnement que le coefficient de proportionnalité des pressions critiques est $\frac{A}{\mathfrak{m}^2}$, celui des

températures critiques est $\frac{A}{\mathfrak{m}}$, et celui des volumes critiques $\mathfrak{m}$. Mais il me semble que ce principe mérite d'occuper dans cette théorie une place importante, à côté de celui du viriel, et celui du moyen ergiel — d'où découle la proportionnalité entre l'énergie cinétique et la température absolue. Il me paraît tout spécialement avantageux pour la théorie des chaleurs spécifiques des liquides et vapeurs, et pour la théorie de la chaleur latente.

§ 6.

Théorie cinétique de l'évaporation. Loi des tensions de vapeur correspondantes.

On peut déduire la loi des tensions de vapeur correspondantes de la loi de correspondance des isothermes, si l'on a démontré d'une manière indépendante que la ligne qui joint l'état gazeux à l'état liquide est une ligne de même position dans le diagramme des isothermes de toutes les substances.

M. v. d. Waals le démontre en faisant usage du critérium de Maxwell-Clausius. Mais on peut se proposer de le démontrer d'une autre manière. C'est même cette remarque, que je dois à M. Bosscha, qui a été le point de départ des recherches dans ce mémoire. Je réussis à démontrer cette propriété en ayant recours à une représentation du processus d'évaporation que je m'étais formée pour déduire la loi des tensions de vapeur par des considérations cinétiques. En modifiant légèrement cet état de mouvement supposé des molécules, au contact du liquide et de sa vapeur, on parvient à un état de mouvement auquel on peut appliquer le principe de la similitude en mécanique.

La considération des véritables mouvements, dans la couche superficielle qui sépare un liquide de sa vapeur, présente de grandes difficultés pour l'application du principe de la similitude suivant la méthode des §§ précédents. En effet dans

cette couche superficielle la pression moléculaire perd toute signification, puisque nous devons nous figurer un passage continu du liquide à la vapeur.

De plus, si nous voulons déterminer la force qui tire vers l'intérieur du liquide une molécule située dans la couche superficielle — par la méthode de Laplace, suivie également par M. van der Waals – nous devons connaître la loi suivant laquelle varie la densité dans la couche superficielle; et cette loi elle-même dépend de la loi suivant laquelle varie la force, avec laquelle est attirée vers l'intérieur du liquide une molécule qui traverse la couche superficielle.

Si maintenant, pour arriver à la considération d'états de mouvement semblables, nous admettons déjà sans démonstration que la variation de la densité, dans la couche superficielle, est semblable pour différentes substances, lorsque les liquides et les vapeurs sont des états semblables; les forces que l'un des liquides exerce sur tous les points de sa couche superficielle ne seront pas, pour une loi des forces *quelconque*, dans un rapport *constant* avec celles exercées par un autre liquide sur les éléments correspondants de sa couche superficielle. Et si cette condition n'est pas satisfaite, le principe de la similitude dans le mouvement est inapplicable.

Nous allons maintenant chercher comment on peut arriver à un état de mouvement, qui puisse remplacer le véritable échange de molécules entre le liquide et la vapeur dans la couche superficielle, et qui, en éliminant cette couche, puisse se prêter à l'introduction de la pression moléculaire, et par suite aux considérations des §§ précédents. En substituant cet état de mouvement au mouvement réel, les états de mouvement des molécules dans le liquide et dans la vapeur ne sont pas modifiés, du moins en première approximation. Considérons d'abord le cas exceptionnel qu'une molécule puisse traverser la couche superficielle sans entrer en collision avec une autre; sous l'influence de la force qui la ramène vers le liquide, elle perdra donc une partie de sa force vive, dans une direction

normale à la surface. Si la quantité totale d'énergie cinétique dans cette direction n'est pas assez grande pour vaincre le travail de ces forces à travers toute la couche superficielle, la molécule reviendra vers le liquide, tout comme si elle avait rebondi sur un plan, parallèle à la couche superficielle que nous appellerons simplement la surface du liquide. Il en sera de même s'il n'y a pas d'autres collisions que celles qui se produisent dans des conditions telles, que la normale au plan tangent commun aux deux molécules soit parallèle à la surface liquide.

Mais en général le mouvement des molécules, perpendiculaire à cette surface, sera modifié par le choc. Il peut se faire que ce choc ne modifie que la direction du mouvement de telle sorte que la molécule, dont la vitesse normale à la surface était d'abord suffisante pour passer la couche superficielle, soit maintenant renvoyée à l'intérieur du liquide. Par contre, dans la couche superficielle il est des molécules dont la force vive totale est suffisante pour leur permettre de traverser cette couche, mais non la composante normale. Celles-là peuvent, grâce à un simple changement de direction, prendre place parmi celles qui quitteraient la surface si elles ne subissaient aucune collision ultérieure.

Généralement, le choc augmentera ou diminuera en outre la force vive totale d'une molécule. Une molécule pourra donc venir remplacer une autre; et pour qu'une molécule puisse passer dans la vapeur, il n'est plus nécessaire que cette molécule là même quitte le liquide avec une composante normale de la force vive, capable de vaincre le travail à effectuer pendant le passage de la couche superficielle.

Dans le choc central p. ex. une molécule échange tout simplement son état de mouvement avec une autre, c'est-à-dire que *chaque* molécule qui se meut vers la vapeur sera remplacée par *une* autre qui se mouvra dans cette direction; les rôles seuls seront intervertis. Quand une molécule, qui se dirige du liquide vers la vapeur, entre en collision avec une autre

voyageant en sens inverse, cette dernière a, au moment de l'interversion des rôles, une plus grande énergie potentielle que la première. Lorsque la première molécule considérée, ou celle qui la remplace, traverse la couche limite, il y a une étendue de cette couche — correspondant à la distance verticale des centres de ces molécules, au moment du choc, — le long de laquelle il n'est effectué aucun travail contre les forces qui tirent les molécules vers l'intérieur du liquide. Mais si le choc se produit dans ces circonstances-ci, que la molécule considérée est rejointe par une autre, allant vers la vapeur avec une vitesse plus grande, si le choc est central, la molécule avec la plus grande énergie cinétique et l'énergie potentielle la plus faible aura changé de rôle avec celle qui a la plus petite force vive et la plus grande énergie de position. Lors du passage de la couche limite par la molécule considérée, ou celle qui la remplace, le travail devra donc être effectué deux fois le long d'une étendue égale à la distance verticale des centres. Dans le premier cas il peut arriver, en supposant qu'il n'y ait pas de collisions ultérieures, qu'une molécule qui quitte le liquide avec une force vive trop petite parvienne cependant à en envoyer une autre dans la vapeur, grâce au gain d'énergie potentielle par le choc central. Dans le second cas, au contraire, il peut arriver que les deux molécules avaient avant le choc, une énergie cinétique suffisamment grande pour passer dans la vapeur, sans choc ultérieur, alors que, après le choc, cela est devenu impossible pour la molécule ayant la plus petite énergie cinétique et la plus petite énergie potentielle. Pour le choc non central, où le plan tangent commun aux deux molécules est parallèle à la surface libre, les mêmes considérations sont applicables indépendamment de composantes de la force vive parallèles à cette surface.

Ces exemples prouvent que, à chaque cas où une molécule, ou ses remplaçantes, quittant le liquide avec une force vive normale suffisamment grande, perdent par le choc une quan-

tité telle de leur force vive que celle-ci descend au-dessous de la limite, un autre cas peut être opposé où, par le choc, une force vive insuffisante est portée au-dessus de cette limite. De sorte que, à *chaque* molécule qui quitte le liquide avec une force vive normale au-dessus de la limite, correspond *une* molécule qui passe dans la vapeur.

Il est tout naturel d'admettre que nous retrouverons cette même règle en étudiant d'une façon approfondie les mouvements compliqués d'un essaim de molécules, à travers la couche limite, où elles échangent continuellement leurs rôles, en cédant l'une à l'autre leurs énergies potentielle et cinétique. Pour ce qui regarde l'influence que cet échange peut avoir, en moyenne, sur les forces vives parallèles à la surface du liquide, il résulte de la symétrie pour toutes les directions parallèles à cette surface, que ces forces vives subissent autant d'augmentations que de diminutions. Il est donc permis de considérer ces forces vives, cédées par les molécules de la couche superficielle à une molécule venant du liquide et traversant cette couche, comme empruntées à une molécule qui, venant du liquide, avait cédé ces forces vives aux molécules de la couche superficielle. Pour l'énergie échangée dans une direction perpendiculaire à la surface limite, une pareille symétrie n'existe pas; de sorte que l'on doit s'attendre à une diminution d'énergie cinétique des molécules, ou de leurs remplaçantes, qui traversent la couche superficielle. Si donc il y a des molécules, ou de leurs remplaçantes, qui ont pénétré dans cette couche avec une force vive normale supérieure à la valeur moyenne de cette diminution, et qui ont cédé par le choc une énergie si grande qu'elles ne peuvent plus passer à l'état de vapeur, cette énergie aura par contre été cédée à des molécules, ou leurs remplaçantes, qui étaient entrées dans la couche superficielle avec une énergie trop faible, et qui grâce à elle pourront la traverser.

D'après le caractère fortuit de ces chocs, si l'on calcule l'influence moyenne de la diminution de force vive, normale-

ment à la surface libre, en passant d'une couche à une autre, l'effet des chocs consiste uniquement en ceci, que les molécules il est vrai échangent leurs rôles, mais qu'à chaque molécule qui perd une force vive normale à la surface en correspond une autre qui gagne la même quantité.

Nous arrivons ainsi à la représentation suivante de l'échange de molécules entre le liquide et la vapeur.

A chaque molécule qui vient du liquide et pénètre dans la couche superficielle, avec une force vive dont la composante normale à cette couche est supérieure à une certaine valeur α, il correspond une molécule de la couche superficielle, qui quitte cette couche pour passer dans la vapeur avec une composante normale de sa force vive, inférieure de α à la composante normale de la force vive de la molécule liquide considérée. A chaque molécule, dont la force vive normale à la surface est inférieure à α, et passe du liquide dans la couche superficielle, il correspond une molécule qui revient de cette couche vers le liquide avec la même composante normale de la force vive. Enfin, à toute molécule qui passe de la vapeur dans la couche superficielle avec une certaine force vive normale, il correspond une molécule qui passe de cette couche dans le liquide, avec une force vive normale qui l'emporte de α sur celle de la première.

La force vive α est égale à l'énergie perdue en moyenne par une molécule, sous forme d'énergie potentielle et d'énergie de volume qu'elle perd dans les chocs, quand elle passe du liquide dans la vapeur. On l'obtient en divisant par le nombre de molécules qu'elle contient, l'énergie perdue par l'évaporation d'une certaine masse liquide. Cette énergie est égale au travail que les molécules doivent effectuer contre la pression moléculaire et la pression extérieure, pour passer du volume liquide au volume qu'elles remplissent à l'état de vapeur.

Cette idée du phénomène de l'évaporation est celle que je me suis formée pour en déduire la loi des tensions de vapeur.

Comme pour le maintien de l'équilibre entre le liquide et

sa vapeur l'égalité des nombres de molécules qui pénètrent dans le liquide et l'abandonnent est seule importante, tandis qu'il est assez indifférent à quel endroit ces molécules franchissent la surface, on peut apporter encore à cette représentation du phénomène une modification sans importance, et se figurer l'équilibre comme suit.

Toutes les molécules, dont la force vive normale à la surface est supérieure à α traversent la couche superficielle; il en est de même pour toutes les molécules qui viennent de la vapeur. La composante normale de la force vi e des premières diminue de α, celle des dernières augmente de α pendant ce passage. Toutes les molécules qui, venant du liquide, atteignent la surface avec une force vive no male inférieure à α, reviennent dans le liquide comme si elles avaient rebondi sur la surface à l'instar d'une paroi solide.

A cette représentation le principe de la similitude est immédiatement applicable.

Supposons que dans un espace déterminé se trouvent un certain nombre de molécules d'une substance, que la vitesse moyenne de ces molécules soit donnée, et que par suite des chocs ces molécules puissent se classer en deux groupes, liquide et vapeur; de sorte que le nombre des molécules qui passent du groupe vapeur au groupe liquide est égal au nombre qui va en sens inverse On peut admettre, sans plus ample démonstration, que cet état équilibre s'établira réellement, lorsque toute la masse se sera mise en équilibre de température avec l'enceinte. La pression que la substance exerce sur les parois du vase est telle que, sous cette pression, le liquide aussi bien que le vapeur seraient des états possibles et permanents du fluide, si la surface de séparation était une paroi fixe. Cet équilibre subsiste, quand les molécules de liquide et de vapeur sont échangées comme cela se passe réellement au contact des deux phases. Cet équilibre subsiste encore, au moins en première approximation, lorsqu'on suppose que l'échange a lieu de la façon simple décrite plus haut.

Si maintenant, après avoir remplacé l'échange véritable des molécules par ce mode d'échange approché, on modifie, dans l'expression du mouvement de chaque molécule, les unités de temps, de longueur et de masse, on arrivera à un autre état de mouvement pour un même nombre de molécules ayant un volume moléculaire, un poids moléculaire, et une attraction moléculaire un certain nombre de fois plus grands, possédant des vitesses correspondantes, occupant un espace correspondant, et qui seront en équilibre sous des pressions moléculaire et extérieure correspondantes. Ceci s'applique aussi bien au liquide qu'à la vapeur, dans le cas où la surface de séparation est une paroi fixe; cet équilibre n'est pas modifié par notre représentation simplifiée de l'échange des molécules. La quantité α', qui dans ce cas détermine d'une façon correspondante quelles molécules traversent la couche superficielle, et lesquelles sont réfléchies, est à la force vive du nouvel état de mouvement, comme α est à la force vive dans le premier; ses rapports avec la pression moléculaire, les volumes du liquide et de la vapeur et la pression extérieure sont donc les mêmes dans la nouvelle substance que dans l'ancienne. C'est donc là la quantité qui, dans la nouvelle substance, déterminerait les molécules qui traverseraient la couche superficielle ou seraient renvoyées par elle, dans l'hypothèse de l'échange simplifié. Ce partage des molécules en deux groupes n'est pas modifié si nous mettons maintenant l'échange véritable à la place de l'échange simplifié. Du moins cette substitution peut se faire au même degré d'approximation.

Nous sommes donc arrivés à un partage possible d'un même nombre de molécules de deux fluides, possédant des vitesses moléculaires correspondantes, — ou, ce qui revient au même, à des températures correspondantes, — en deux phases vapeur et liquide, la pression ayant pour les deux fluides des valeurs correspondantes. Il est démontré par là, que la loi qui lie les tensions de vapeur réduites aux températures réduites, est la même pour tous les corps.

§ 7.

Afin de vérifier jusqu'à quel point cet échange que nous venons d'admettre entre les molécules du liquide et de la vapeur est conforme à la réalité, nous allons en déduire la loi qui relie les tensions de vapeur à la température. A cet effet nous allons faire usage de la loi de Maxwell sur la répartition des vitesses entre les molécules. Rien ne s'oppose à cette manière de procéder, car d'après nos hypothèses, les molécules sont soumises, à l'intérieur du liquide aussi bien que dans la vapeur, à des forces qui se font équïlibre.

Représentons par N le nombre de molécules contenues dans l'unité de volume du liquide, par E la force vive moyenne des molécules, par M la masse d'une molécule; adoptons un système d'axes rectangulaires des x, y et z, dont l'axe des x soit perpendiculaire à la surface libre, et représentons par u la composante de la vitesse suivant cet axe; alors le nombre de molécules qui, dans l'unité de volume, ont une composante normale comprise entre u et $u + du$, est représenté par

$$N \sqrt{\frac{kM}{\pi}}\, e^{-kMu^2}\, du, \text{ avec } k = \frac{3}{4E}.$$

Si donc les molécules n'avaient pas de dimensions, un nombre

$$N \sqrt{\frac{kM}{\pi}}\, e^{-kMu^2}\, du.\, u$$

atteindrait la surface pendant l'unité de temps; d'après notre définition de la fonction des chocs, si nous voulons tenir compte des dimensions des molécules, ce nombre doit être augmenté dans le rapport $\frac{v}{(v - rm)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right)}$, et le nombre des molécules

qui atteignent la surface par unité de temps est donc

$$N\sqrt{\frac{kM}{\pi}}\, e^{-ku^2}\, u\, du\, \frac{v}{(v-rm)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right)}$$

$$=\frac{1}{2}N\sqrt{\frac{kM}{\pi}}\,\frac{v}{(v-rm)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right)}\, e^{-kMu^2}\, d(u^2).$$

Pour déterminer le nombre de molécules qui franchissent la couche superficielle, il nous suffit maintenant, d'après notre représentation simplifiée de l'échange des molécules entre vapeur et liquide, de nous demander si $\frac{1}{2}Mu^2$ est supérieur ou inférieur à α, c'est-à-dire au travail à effectuer pour augmenter d'une unité le nombre de molécules de vapeur et diminuer d'une unité le nombre des molécules du liquide, et cela d'une manière permanente.

Le nombre de molécules qui passent à l'état de vapeur, dans l'unité de temps, est donc

$$\int_{\frac{2\alpha}{M}}^{\infty}\frac{1}{2}N\sqrt{\frac{kM}{\pi}}\,\frac{v}{(v-rm)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right)}\, e^{-kMu^2}\, d(u^2);$$

ou bien il peut prendre la forme d'une intégrale entre 0 et ∞

$$\int_{0}^{\infty}\frac{1}{2}N\sqrt{\frac{kM}{\pi}}\,\frac{v}{(v-rm)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right)}\, e^{-kM\left(u'^2+\frac{2\alpha}{M}\right)}\, d(u'^2)$$

si nous posons

$$u'^2=u^2-\frac{2\alpha}{M};$$

ou enfin la forme plus instructive

$$\frac{1}{2}N\sqrt{\frac{kM}{\pi}}\,\frac{v}{(v-rm)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right)}\, e^{-2k\alpha}\int_{0}^{\infty} e^{-kMu'^2}\, d(u'^2).$$

Le nombre des molécules qui sortent avec une vitesse comprise entre u' et $u' + du'$, reste au nombre total des molécules qui sortent, dans le rapport

$$\frac{e^{-kMu'^2} du'^2}{\int_0^\infty e^{-kMu'^2} du'^2},$$

de sorte que les vitesses sont réparties dans ce groupe de la manière normale.

Considérons maintenant les molécules venant de la vapeur. Dans cet état du fluide nommons N' le nombre de molécules par unité de volume, V' le volume de l'unité de poids, et désignons la vitesse par u'.

Si les molécules n'avaient pas de dimensions, on trouverait pour le nombre des molécules qui, dans l'unité de temps arriveraient à la surface liquide en venant de la vapeur avec une vitesse comprise entre u' et $u' + du'$:

$$N' \sqrt{\frac{kM}{\pi}} e^{-kMu'^2} u' d u',$$

ce qui devient, en tenant compte des dimensions des molécules,

$$\frac{1}{2} N' \sqrt{\frac{kM}{\pi}} \frac{v'}{(v'-rm) \chi \left(\frac{m}{v'}\right)} e^{-kMu'^2} d u'^2.$$

Toutes ces molécules passent dans le liquide et leur vitesse parallèle à l'axe des x prend la valeur u donnée par la relation :

$$u^2 = u'^2 + \frac{2\alpha}{M}.$$

Leur nombre est donc égal à

$$\frac{1}{2} N' \sqrt{\frac{kM}{\pi}} \frac{v'}{(v'-rm) \chi \left(\frac{m}{v'}\right)} \int_0^\infty e^{-kMu'^2} d u'^2;$$

ou bien

$$\frac{1}{2} N' \sqrt{\frac{k M}{\pi}} \frac{v'}{(v' - rm) \chi \left(\frac{m}{v'}\right)} e^{2 k \alpha} \int_{\frac{2\alpha}{M}}^{\infty} e^{-k M u^2} d u^2 .$$

Le nombre des molécules, qui sortent avec une vitesse comprise entre u et $u + d u$, est donc de nouveau déterminé, par rapport au nombre des molécules dont le carré de la vitesse parallèle à l'axe des x est plus grand que $\frac{2 \alpha}{M}$, par

$$\frac{e^{-k M u^2} d u^2}{\int_{\frac{2 \alpha}{M}}^{\infty} e^{-k M u^2} d u^2} .$$

L'essaim de molécules qui passe du liquide dans la vapeur est donc complètement en état de remplacer les molécules qui passent de la vapeur dans le liquide, quant au nombre et aux vitesses, et réciproquement, pourvu que l'on ait :

$$\frac{1}{2} N' \sqrt{\frac{k M}{\pi}} \frac{v'}{(v'-rm) \chi\left(\frac{m}{v'}\right)} =$$

$$\frac{1}{2} N \sqrt{\frac{k M}{\pi}} \frac{v}{(v-rm) \chi\left(\frac{m}{v}\right)} e^{-2 k a}$$

ou bien

$$\frac{v' N'}{(v' - r m) \chi \left(\frac{m}{v'}\right)} = \frac{v N}{(v - r m) \chi \left(\frac{m}{v}\right)} e^{-2 k \alpha};$$

et comme

$$v N = v' N',$$

puisque ces deux expressions sont égales au nombre de molécules par unité de poids, la relation qui existe entre v et v'

peut s'écrire

$$2\ k\alpha = \log \frac{(v'-rm)\ \chi\left(\frac{m'}{v'}\right)}{(v-rm)\ \chi\left(\frac{m}{v}\right)}.$$

Mais, d'après sa définition, α est elle-même une fonction de v et v' ; le travail nécessaire pour faire passer à l'état de vapeur l'unité de poids du liquide est égal à

$$\int_v^{v'} \left(p + \frac{a}{v_1^{\ 2}}\right) d\,v_1 = \frac{a}{v} - \frac{a}{v'} + p\ (v'-v);$$

d'autre part ce travail est aussi égal à $v\,N\alpha$. Donc

$$v\,N\alpha = \frac{a}{v} - \frac{a}{v'} + p\ (v'-v);$$

et la loi des tensions de vapeurs peut s'écrire

$$\log \frac{(v'-r\,m)\ \chi\left(\frac{m}{v'}\right)}{(v-r\,m)\ \chi\left(\frac{m}{v}\right)} = \frac{3}{2E\,(v\ N)} \left\{ \frac{a}{v} - \frac{a}{v'} + p\,(v'-v) \right\};$$

ou bien

$$\log \frac{(v'-r\,m)\ \chi\left(\frac{m}{v'}\right)}{(v-r\,m)\ \chi\left(\frac{m}{v}\right)} = \frac{3}{2E\,(v\ N)}(v'-v) \left\{ \frac{a}{v\,v'} + p \right\}.$$

Mais

$$\frac{3}{2E\,(v\,N)} = \frac{1}{\frac{1}{3}\,M\ V^2\ (v\,N)}$$

V étant la vitesse moyenne des molécules ; d'ailleurs

$$V^2 = V_0^{\ 2}\ (1 + \alpha\ t),$$

avec $\alpha = \frac{1}{273}$, V_0 se rapportant à 0° et t représentant la température à partir du point de fusion de la glace.

Donc

$$\frac{3}{2\,E\,(v\,N)} = \frac{1}{R\,(1+\alpha\,t)}$$

de sorte que

$$R(1+\alpha\,t)\log\frac{(v'-r\,m)\,\chi\left(\frac{m}{v'}\right)}{(v-r\,m)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right)} = (v'-v)\left\{\frac{a}{v\,v'}+p\right\}.$$

Si dans cette formule on pose $\chi\left(\frac{m}{v}\right)=1$, ce qui est permis au voisinage du volume critique ou pour des volumes plus grands, elle devient

$$R(1+a\,t)\log\frac{v'-r\,m}{v-r\,m} = (v'-v)\left\{\frac{a}{v\,v'}+p\right\}.$$

Cette équation est identique à celle que M. van der Waals à déduite de son isotherme, en faisant usage du critérium de Clausius, et qui est donnée p 4 de son mémoire sur les états correspondants sous la forme:

$$R\,(1+\alpha\,t)\,\log\frac{\gamma-b}{v-b} + \frac{a}{\gamma} - \frac{a}{v} = p\,(\gamma-v),$$

où γ a la même signification que notre v', et $b = rm$.

Avec les deux équations de l'isotherme pour p, v et p, v' cette équation peut servir à déterminer, les trois inconnues v', v, p pour chaque température.

Il résulte donc bien des développements donnés dans ce paragraphe, que la simplification apportée par la pensée dans l'échange de molécules entre le liquide et la vapeur peut remplacer avec une grande approximation le phénomène véritable. Pour ce qui regarde la loi des tensions de vapeur *correspondantes*, il est à prévoir qu'elle est plus générale que

la loi des tensions de vapeur elle-même. Car pour passer d'un liquide à un autre nous avons dû, dans notre démonstration, remplacer le phénomène réel de la vaporisation par un autre, qui s'en écarte d'une façon semblable dans les deux cas. L'influence de ces écarts sur les résultats, obtenus par la comparaison des deux cas, pourra donc être négligeable alors qu'elle se fait déjà sentir dans chaque cas en particulier.

Seconde partie.

Nouvelles applications du théorème: la similitude des isothermes est l'expression de la similitude des mouvements moléculaires.

Jusqu'à présent nous avons admis que les forces moléculaires ne se manifestent que de deux façons dans un fluide homogène; en premier lieu, d'une manière continue, par la pression moléculaire agissant uniquement à la surface; en second lieu, d'une façon instantanée au moment du choc entre les molécules élastiques. Nous supposions que les molécules étaient soumises, à l'intérieur du fluide, à des forces qui se font équilibre, sauf au moment du choc.

Nous allons abandonner maintenant cette dernière hypothèse, et la remplacer par la suivante: les molécules agissent les unes sur les autres par des forces attractives, inversement proportionnelles à une certaine puissance de la distance de points homologues dans les molécules. Mais nous conservons les autres; ainsi, nous admettons encore que l'action répulsive dans le choc élastique est instantanée, et que les molécules de toute substance sont des corps solides, élastiques et semblables, de dimensions sensiblement invariables.

Si la loi de l'attraction moléculaire est de telle nature, que la sphère d'attraction sensible contient un grand nombre de molécules, il reste légitime de remplacer les forces par une pression moléculaire à la surface, parce qu'à l'intérieur du liquide

elles se font sensiblement équilibre. Et dans ce cas la manière d'arriver à l'isotherme général, donnée plus haut, peut être conservée.

Mais si la décroissance de l'attraction est tellement rapide, que son action se fait presqu'uniquement sentir dans le choc, notre raisonnement n'est plus applicable. On doit alors, comme cela a été dit plus haut, d'après M. van der Waals, se figurer que les molécules gravitent les unes autour des autres pendant un certain temps, en formant des agrégats moléculaires, qui se résolvent ensuite par dissociation.

La déduction de la véritable forme de l'isotherme devient alors plus compliquée. Dans son mémoire: *Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen der toestandsvergelijkingen*, etc.", p. 32, M. van der Waals a fait remarquer à ce propos, en traitant des écarts qui subsistent encore, que „la *possibilité* existe encore que les anomalies qui se présentent çà et là, doivent être attribuées à ce que toutes les molécules de la substance ne sont pas identiques. Une substance dont quelques molécules se sont groupées, doit être considérée comme un mélange." Nous retrouvons cette même idée, à la p. 11 de son mémoire: „*Over de coëfficienten van uitzetting en samendrukking in overeenkomstige toestanden*", exprimée dans les termes suivants: „Il ne faut pas oublier que la théorie suppose que les molécules restent telles qu'elles sont jusque dans les états les plus condensés; et que la formation d'agrégats moléculaires n'a donc absolument pas lieu."

Bien que dans ces circonstances il soit difficile d'arriver à déterminer la forme spéciale de l'isotherme, il est cependant intéressant de voir quelles conséquences on peut déduire de cette hypothèse relativement aux rapports des isothermes entre eux. Car, nos isothermes généralisés par l'introduction de la fonction des chocs, s'écartent encore de la réalité, particulièrement en ce qui concerce le coefficient de pression. La nouvelle hypothèse nous fait prévoir la possibilité d'arriver à un accord plus parfait avec la réalité; et son application peut nous ap-

prendre quelque chose sur l'influence que les combinaisons temporaires dont nous venons de parler peuvent avoir sur la similitude des isothermes. Dans ces groupements nous devons en premier lieu distinguer entre les associations physiques et les chimiques. Par associations physiques, j'entends celles pour lesquelles les actions mutuelles des parties constitutives des molécules n'entrent pas en ligne de compte, de sorte que le mouvement d'une molécule par rapport à une autre peut être considéré, à un degré d'approximation suffisant, comme résultant uniquement des actions émanant de ces points homologues des molécules, que nous considérons comme les centres de l'attraction moléculaire. Dans ces conditions la constitution chimique des molécules n'a pas d'influence. Au contraire, dans les associations chimiques, — qui peuvent être placées sur une même ligne avec le phénomène de la cristallisation — les points d'où émanent les forces qui entraînent le groupement ne sont plus ces points homologues (centres des molécules).

Par la nature même de notre hypothèse nous ne considérons pas ces associations chimiques. Aussi, la loi que nous allons établir s'appliquera t-elle uniquement au cas où les molécules peuvent être considérées comme des corps semblables, et agissant les uns sur les autres par des forces émanant de points homologues. De sorte que les écarts que nous observerons à cette loi devront être attribués à cette circonstance, que les molécules ne sont plus des solides élastiques semblables de dimensions peu variables, et que leurs actions mutuelles ne sont plus inversement proportionnelles à une certaine puissance de la distance des points homologues ; mais que l'influence d'une différence de constitution dans les différentes parties de la molécule, et des actions chimiques qui en résultent, se fait sentir dans les lois des mouvements moléculaires.

Le principe de la similitude dans le mouvement est maintenant directement applicable aux systèmes de molécules considérés tantôt. Car, lorsque les configurations de ces systèmes

sont semblables, les forces qui agissent en des points homologues sont entr'elles dans un certain rapport; de sorte qu'en introduisant les unités correspondantes de longueur, de temps et de masse, les mouvements des molécules sont semblables, aussi longtemps qu'elles ne s'entrechoquent pas. Du reste, le choc lui-même n'introduit aucune modification puisque nous avons supposé qu'il se produit entre des solides élastiques semblables.

Nous arrivons ainsi à la loi suivante: en choisissant convenablement d'autres unités de longueur, de temps et de masse, il est encore possible, dans notre nouvelle hypothèse sur les forces moléculaires, de déduire de l'état de mouvement d'une substance quelconque un état de mouvement possible pour le même nombre de molécules d'un autre substance. Les vitesses et la pression extérieure doivent alors être remplacées par des valeurs correspondantes. Ou bien les isothermes ont la propriété de la correspondance, et les rapports de réduction sont égaux aux rapports des pression, volume et température absolue dans l'état critique.

Dans le cas que nous considérons il résulte aussi d'une façon tout-à-fait générale du principe de la similitude, que si pour un nombre déterminé de molécules d'une substance quelconque on obtient, par suite des chocs, une séparation en vapeur et liquide, le même phénomène se produira pour un système semblable de molécules d'une autre substance, de la même manière et sous une pression correspondante; de sorte que la loi des tensions de vapeur correspondantes, ou ce qui revient au-même, de la similitude des lignes limites, est déduite d'une façon tout-à-fait générale.

Ces lois subsistent indépendamment de toute association physique.

Il me semble que par là nous avons fait un deuxième pas dans l'extension de la théorie de M. van der Waals. Car, dans notre première hypothèse nous n'étions arrivé qu'à la conclusion, que b est, pour tous les systèmes semblables, une

même fonction de $\frac{m}{v}$. Nous avons fait remarquer que, dans une seconde approximation, il était nécessaire de tenir aussi compte des associations de molécules. En conséquence, a devait en général dépendre de la température et du volume; mais alors R ne peut plus être considéré comme constante, car cela n'est le cas que pour des molécules qui se meuvent séparément. Dans ce dernier cas R est le produit du nombre de molécules par la force vive de translation moyenne d'une molécule. Mais s'il se produit des groupements, les molécules accouplées forment la transition entre une molécule avec la même force vive de translation que les autres, et deux molécules ayant chacune cette même énergie. R est donc aussi une fonction du volume et de la température. Enfin, dans le cas où les forces ne sont pas continuellement en équilibre à l'intérieur du liquide, la fonction des chocs doit dépendre non seulement du rapport $\frac{m}{v}$, mais encore de la température.

Partant de notre hypothèse, nous arrivons à ce résultat, que ces quantités qui dépendent de la température et du volume sont, pour des états correspondants des substances, les mêmes fonctions des température et volume réduits, et retrouvons ainsi en particulier, ce que M. van der Waals a fait remarquer dans son mémoire „*Over de coëfficienten van uitzetting en samendrukking*, p. 93", savoir „la grandeur b, qui, pour les volumes supérieurs à 8 fois le volume moléculaire, est égale à 4 fois ce volume, comporte, pour différentes substances dans des états correspondants, le même nombre de fois ce volume."

Il me semble donc que, dans ce qui précède, nous avons donné l'expression la plus simple de la loi découverte par M. van der Waals, au moyen du principe, que la similitude des isothermes et lignes limites est l'expression immédiate de la similitude des mouvements moléculaires.

Mais en partant de cette idée générale, nous pouvons immédiatement prédire de nouvelles lois, dont la vérification

expérimentale décidera jusqu'à quel point notre point de départ est conforme à la réalité. De la similitude dans le mouvement il résulte en effet immédiatement:

a) que les constantes capillaires de deux liquides dans des états correspondants sont entre elles dans un rapport constant, exprimable au moyen des constantes moléculaires;

b) qu'il en est de même des coefficients de frottement intérieur de deux fluides dans des états correspondants;

c) enfin, qu'il en est encore ainsi pour les coefficients de conductibilité calorifique, du moins si l'on ne considère que la conductibilité qui se fait par les chocs des molécules, et que l'on distingue sous le nom de conductibilité moléculaire de celle dans laquelle interviennent les atomes.

Le rapport des constantes capillaires peut être obtenu le plus simplement en considérant la constante capillaire comme le travail nécessaire pour augmenter d'une unité la surface libre du liquide. En effet, le rapport des unités de travail est alors $M\sqrt[3]{\mathfrak{m}^2}\,.\,s^2$, (voir le § 5 de la première partie), celui des dimensions superficielles est $\sqrt[3]{\mathfrak{m}^2}$, celui des travaux par unité de surface Ms^2; on déduit de là, d'après la valeur de s déterminant l'unité de temps donnée plus haut, pour le rapport des constantes capillaires:

$$\frac{A}{\mathfrak{m}\sqrt[3]{\mathfrak{m}^2}} : \frac{A'}{\mathfrak{m}'\sqrt[3]{\mathfrak{m}'^2}}$$ [1])

Déterminons de la même manière le rapport des coefficients de frottement intérieur dans des états correspondants, à l'aide des rapports des unités, de longueur $\sqrt[3]{\mathfrak{m}} : \sqrt[3]{\mathfrak{m}'}$, de temps $1/s : 1/s'$ et de masse $M : M'$:

$$\eta : \eta' = \frac{Ms}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}}} : \frac{M's'}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}'}},$$

[1]) D'après une communication bienveillante, M. v. d. Waals vient de déduire cette relation d'une autre manière, et l'a trouvée vérifiée par les observations.

ou

$$\eta_1' : \eta_2' = \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}_1^2}} \sqrt{T_{c_1}} : \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}_2^2}} \sqrt{T_{c_2}} .$$

Pour l'état gazeux cette formule est en harmonie avec la suivante, déduite de la théorie cinétique des gaz:

$$\eta' = \frac{1}{4} \frac{M\Omega}{\pi\sigma^2},$$

Ω étant la vitesse moyenne des molécules, σ leur rayon. En effet, pour des états correspondants les températures sont proportionnelles aux températures critiques; de sorte que de la formule précédente on peut déduire

$$\eta'_1 : \eta'_2 = \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}_1^2}} \sqrt{T_1} : \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt[3]{\mathfrak{m}_2^2}} \sqrt{T_2},$$

T_1 et T_2 étant les températures correspondantes pour les deux gaz. Comme la racine carrée de la température absolue est proportionnelle à $\Omega \sqrt{M}$, aussi bien pour les états différents d'un même gaz que pour des gaz différents, cette relation peut s'écrire

$$\eta_1' : \eta_2' = \frac{\Omega_1 M_1}{\sigma_1^2} : \frac{\Omega_2 M_2}{\sigma_2^2},$$

ce qui est bien d'accord avec la formule citée plus haut, tandis qu'il n'y a pas lieu de comparer les gaz dans des volumes correspondants, η étant indépendant du volume.

Je considère comme un agréable devoir de remercier M. Bosscha aussi bien pour ses remarques suggestives, que pour l'intérêt qu'il a pris dans mes recherches. Je me rappelle aussi avec plaisir que M. Lorentz, aussitôt que je lui fis connaître mes observations sur l'indépendance de la fonction des chocs

de la dimension absolue des systèmes de molécules m'encouragea à poursuivre ces recherches, en qualifiant les considérations sur la *similitude géométrique* dans les systèmes de molécules, comme très importantes, dans la théorie générale des fluides, pour la détermination du coefficient de viscosité et d'autres questions de ce genre. Les considérations sur la *similitude mécanique*, grâce auxquelles nous avons trouvé l'explication des lois générales de l'état fluide, doivent donc à plus forte raison offrir de l'intérêt.

L'INTERPRÉTATION CINÉTIQUE DU POTENTIEL THERMODYNAMIQUE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Quand dans un même espace deux phases différentes d'une seule substance sont en équilibre, la *thermodynamique* nous apprend que trois grandeurs, savoir la température, la pression et le potentiel thermodynamique, doivent avoir la même valeur dans les deux phases. S'il existe des forces extérieures la pression est variable, il est vrai, à l'intérieur des deux phases, mais là où elles sont en contact nous pouvons encore lui attribuer la même valeur; de sorte que, qu'il y ait des forces extérieures ou qu'il n'y en ait pas, la loi de l'égalité de ces trois grandeurs est applicable.

La théorie *cinétique* est parvenue à démontrer que l'égalité de température et de pression est nécessaire; pas précisément, il est vrai, dans le cas de deux phases en contact, mais d'une manière plus générale. Elle nous apprend que, si l'énergie cinétique moyenne des molécules en mouvement n'est pas la même en tout point de l'espace considéré, un état stationnaire est impossible. Cependant la démonstration n'en a été donnée que pour les gaz raréfiés, et nous aurons encore à triompher de grandes difficultés avant que nous puissions considérer la preuve comme donnée d'une façon complète. Mais, dans tous les cas, c'est grâce à la théorie cinétique que nous parvenons à mettre la condition d'„égalité de température" sous la forme si intuitive d'„égalité d'énergie cinétique moyenne". Il en est de même de la condition d'égale pression.

Quant à la condition d'égalité de potentiel thermodynamique, la théorie cinétique s'en est *peu* occupée; cependant celle-ci aussi peut-être aisément interprétée dans le langage de cette théorie, et même elle y acquiert une signification qui peut être regardée comme évidente.

L'égalité de température et de pression peut-être envisagée comme la condition d'équilibre pour chaque phase homogène prise séparément Afin qu'elles soient en équilibre l'une à côté de l'autre, il faut une condition nouvelle, et comme les deux phases sont des états de mouvement stationnaires, cette condition ne peut être autre que celle-ci: „Il faut qu'à travers une portion quelconque de la surface limite il passe autant de molécules de la première phase dans la seconde, qu'en sens inverse." L'égalité de potentiel, telle qu'elle est déduite de considérations thermodynamiques, doit donc conduire à des équations, que nous devons pouvoir obtenir en déterminant, d'après les considérations cinétiques, le nombre des molécules que les deux phases échangent [1]).

Dans ce qui va suivre, je vais montrer brièvement, pour une seule substance, et pour un mélange de deux substances, comment les considérations cinétiques conduisent à des résultats déjà fournis précédemment par la thermodynamique; pour plus de simplicité, j'adopterai les équations d'état dont je me suis déjà servi antérieurement dans les deux cas. Je pourrais profiter de la déduction elle-même de ces équations pour considérer, à d'autres points de vue, plusieurs questions non encore résolues avec certitude; je laisserai cependant ces considérations de côté, parce qu'elles m'écarteraient de mon véritable sujet. Je renverrai à ce propos au mémoire de

---

[1]) Que l'équation qui exprime l'égalité du nombre des molécules cédées par une phase à l'autre, est identique avec celle qui exprime l'équilibre entre les deux phases, c'est là un point que M. Kamerlingh Onnes a déjà fait remarquer. (Voir le travail précédent: Théorie générale des fluides).

M. Kamerlingh Onnes, dont il est fait mention dans la note précédente.

(A) Passons maintenant à la détermination, dans le cas d'une seule substance, du nombre de molécules d'une des phases qui, dans l'unité de temps, atteignent la surface limite et passent dans la seconde phase. Par la transition, la composante normale seule de la vitesse est modifiée, et le changement est tel que la somme de l'énergie totale de la molécule dans la première phase, et du travail effectué par les deux phases sur la molécule considérée, est égale à l'énergie que possède cette même molécule dans la seconde phase.

Représentons par U_l, U_m et U_n (composante normale à la surface limite) les composantes de la vitesse; soit ε l'énergie potentielle par unité de masse. Le travail effectué par la première phase sur la molécule considérée, peut être représenté par $(p+K_1)\frac{b_1}{N}$, p étant la pression extérieure, K la pression moléculaire, b_1 le volume moléculaire, enfin N le nombre de molécules contenu dans le poids moléculaire.

Nous aurons l'équation

$$\frac{1}{2}m\,U_n^2 + m\,\varepsilon_1 + (p+K_1)\frac{b_1}{N} = \frac{1}{2}m\,U_n'^2 + m\,\varepsilon_2 + (p+K_2)\frac{b_2}{N} \quad \ldots(1)$$

Les quantités b_1 et b_2 sont différentes; je l'ai prouvé en montrant, par la déduction de mon équation d'état, que la quantité b, qui dans les gaz raréfiés est égale à quatre fois le vrai volume moléculaire, ne comporte qu'un plus petit nombre de fois ce volume dans l'état liquide. Quant aux quantités $m\,\varepsilon$, je ferai observer qu'elles sont égales à $2\,m\,E$, E étant l'énergie par unité de poids de la phase. En effet, si pour une petite masse l'énergie par unité de poids est E, la quantité totale d'énergie potentielle est $\frac{1}{2}\Sigma\,m\,E$. De sorte que l'équation (1) devient

$$\frac{1}{2}NmU_n^2 + 2mNE_1 + (p+K_1)b_1 = \frac{1}{2}NmU_n'^2 + 2mNE_2 + (p+K_2)b_2$$

ou bien, si nous posons

$$m N E_1 = (E_m)_1$$

$$\frac{1}{2} Nm U_n^2 + 2(E_m)_1 + (p + K_1) b_1 = \frac{1}{2} Nm U_n'^2 + 2(E_m)_2 + (p + K_2) b_2 \quad \ldots . (2)$$

L'expression $(p + K_1) \frac{b_1}{N}$, que j'ai représentée ici comme un travail effectué sur la molécule, peut être décomposée en deux parties: le terme $p \frac{b_1}{N}$, qui peut être plus particulièrement considéré comme un travail, et le terme $K_1 \frac{b_1}{N}$, qui est la perte d'énergie de la première phase, provenant de la diminution de volume qui accompagne le départ de la molécule.

Ajoutons aux deux membres de l'équation (2):

$$M R T = (p + K)(V - b);$$

nous obtenons

$$\frac{1}{2} m N U_n^2 + p V_1 + (E_m)_1 + (E_{m_1} + K_1 V_1) =$$
$$= \frac{1}{2} m N U_n'^2 + p V_2 + (E_m)_2 + (E_{m_2} + K_2 V_2).$$

Si $K = \frac{a}{V_2}$, $E_m = -\frac{a}{V}$ et $(E_m + K V) = 0$.

L'équation (2) devient ainsi

$$\frac{1}{2} m N U_n^2 + p V_1 - \frac{a}{V_1} = \frac{1}{2} m N U_n'^2 + p V^2 - \frac{a}{V_2} \quad \ldots . (3)$$

Si la première phase est un liquide $U_n > U'_n$, et il faudra que U_n dépasse une certaine limite, pour que la molécule puisse s'échapper. La vitesse U'_n, au contraire, peut varier entre 0 et ∞; et l'état stationnaire exige que l'énergie cinétique moyenne après le départ soit égale à la valeur moyenne dans l'une ou dans l'autre phase.

Considérons maintenant un élément de surface $d\,O$; le nombre de molécules qui, dans l'unité de temps, atteignent cet élément avec une vitesse dont la composante normale est comprise entre U_n et $U_n + d\,U_n$, doit être égale, d'après la loi de répartition des vitesses de Maxwell, à

$$U_n \frac{N}{V} d\,O\, f(U_n)\, d\,U_n = U_n \frac{N}{V} d\,O \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{U_n^2}{\alpha^2}} \frac{d\,U_n}{\alpha}$$ [1])

Pour tenir compte de l'influence des dimensions des molécules sur le nombre des chocs, cette expression doit être augmentée dans le rapport $\frac{V}{V-b}$ et devient donc

$$\frac{N}{V-b} d\,O\; u_n \frac{d\,u_n}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{\pi}}\quad e^{-\frac{u_n^2}{\alpha^2}}.$$

Si nous égalons ces expressions pour les deux phases, nous obtenons

$$\frac{1}{V_1-b}\, u_n\, d\,u_n\;\; e^{-\frac{u_n^2}{\alpha^2}} = \frac{1}{V_2-b}\, u'_n\, d\,u'_n\;\; e^{-\frac{u'^2_n}{\alpha^2}}$$

Et, si nous tenons compte de ce que, d'après (3), $u_n\, d\,u_n = u'_n\, d\,u'_n$, on aura

$$\log \frac{V_1-b}{V_2-b} = \frac{\frac{1}{2}\, m N u_n^2 - \frac{1}{2}\, m N u'^2_n}{\frac{1}{2}\, m N \alpha^2} =$$

$$= \frac{\left(p\, V_2 - \frac{a}{V_2}\right) - \left(p\, V_1 - \frac{\alpha}{V_1}\right)}{\frac{1}{2}\, m\, N\, \alpha_2} \quad \ldots\ldots \quad (4).$$

Comme il résulte de la loi de répartition des vitesses que $m\,\overline{S^2} = \frac{3}{2}\, m\,\alpha^2$, ou bien $\frac{1}{2}\, m\, N\, \alpha^2 = \frac{1}{3}\, m\, N\, \overline{S^2}$, nous

[1]) Dans cette équation, tout comme dans la précédente, V représente le volume occupé par une molécule gramme.

pouvons écrire $\frac{1}{2} m N \alpha^2 = M R T$; et nous arrivons à la même équation, que nous pouvons déduire de l'équation d'état $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = M R T$, en posant pour le potentiel thermodynamique $M \mu = p V - \int p \, d V$, donc en négligeant les termes qui dépendent uniquement de la température et se détruisent dans l'équation $(M \mu)_1 = (M \mu)_2$.

(B) Si l'on a un mélange de deux substances, séparé en deux phases, aux conditions d'égalité de température et de pression il vient s'en ajouter deux autres, d'où dépend la possibilité de la coexistence de ces phases. En thermodynamique elles s'énoncent comme suit: les potentiels thermodynamiques des substances composantes doivent être les mêmes dans les deux phases; ceci peut s'écrire, en langage cinétique, que le nombre des molécules, échangées par les deux phases, doit être également grand, et cela pour chacune des substances composantes.

Pour un mélange consistant en $1-x$ molécules d'une espèce et x de l'autre espèce, l'énergie libre est [1])

$$\psi_x = - M R T (1-x) \log \frac{V_x - b_x}{x} - M R T x \log \frac{V_x - b_x}{x} - \frac{a_x}{V};$$

nous déduisons de là le potentiel thermodynamique pour une molécule gramme de la seconde substance [2]):

$$M_2 \mu_2 = \psi_x + (1-x) \left(\frac{d \psi_x}{d x}\right)_V - V_x \left(\frac{d \psi_x}{d V}\right)_x.$$

Pour le but que nous nous proposons d'atteindre, il est plus avantageux de donner la valeur de ψ_n, qui correspond à un mélange de 1 mol. de la première substance avec n

[1]) *Arch. Néerl.*. t. XXIX, pp. 1—56.

[2]) *Arch. Néerl.*, t. XXVI, pp. 21—125.

molécules de la seconde. Alors

$$\psi_n = \frac{\psi_x}{1-x} = -MRT \log (V_n - b_n) - MRTn \log \frac{V_n - b_n}{n} - \frac{a_n}{V_n},$$

et l'on trouve

$$M_2 \mu_2 = \left(\frac{d\,\psi_n}{d\,n}\right)_V = -MRT \log \frac{V_n - b_n}{n} + MRT +$$

$$+ MRT \frac{(n+1)\,\frac{d\,b_n}{dn}}{V_n - b_n} - \frac{\frac{d\,a_n}{d\,n}}{V_n}.$$

Comparons à cela le nombre de molécules qui traversent l'élément de surface $d\,O$, avec une vitesse normale comprise entre u_n et $u_n + d\,u_n$. Dans le volume V_n il y a N molécules de la première substance, et $n\,N$ molécules de la seconde. Dans le volume $u_n\,dO$ il y en a donc $\frac{n\,N}{V_n}\,u_n\,d\,O$ de la seconde, et s'il nous était permis de négliger les dimensions des molécules, le nombre cherché serait

$$u_n\;d\,O\,\frac{n\,N}{V_n}\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\;e^{-\frac{u_n^2}{\beta^2}}\,\frac{d\,u_n}{\beta}.$$

Dans cette expression nous devons de nouveau remplacer V_n par $V_n - b_n$, pour tenir compte de l'influence des dimensions des molécules sur le nombre des nouveaux chemins parcourus à partir d'un certain point de l'espace.

Pour que l'état stationnaire subsiste, il faut que cette expression soit égale à une autre analogue, se rapportant à la seconde phase :

$$u'_n\;d\,O\,\frac{n'\,N}{V'_n - b_n}\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\;e^{-\frac{u'^2_n}{\beta^2}}\,\frac{d\,u'_n}{\beta};$$

et entre u_n et u'_n existe la relation suivante :

$$\frac{1}{2}\, m\, N\, u_n^2 + \left(p + \frac{a_n}{V_n^2}\right) \frac{d\, b_n}{dn} - \frac{\frac{d\, a_n}{d\, n}}{V_n} =$$

$$\frac{1}{2}\, m\, N\, u'^2_n + \left(p + \frac{a_n}{V'^2_n}\right) \frac{d\, b_n}{dn} - \frac{\frac{d\, a_n}{d\, n}}{V'_n}.$$

Il est facile de s'assurer que, dans le cas de molécules d'une seule espèce, la quantité $\frac{d\, a_n}{d\, n}\, \frac{1}{V_n}$ prend la valeur que j'ai représentée par $2\, m\, E$.

En égalant le nombre de molécules ayant une vitesse normale comprise entre u_n et $u_n + d\, u_n$, au nombre de molécules qui viennent de la seconde phase avec une vitesse normale comprise entre u'_n et $u'_n + d\, u'_n$, nous arrivons à l'équation suivante :

$$u_n\, d\, O\, \frac{n\, N}{V_n - b_n}\, \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, \frac{d\, u_n}{\beta}\, e^{-\frac{\frac{1}{2}\, m\, N\, u_n^2}{\frac{1}{2}\, m\, N\, \beta^2}} =$$

$$u'_n\, d\, O\, \frac{n'\, N}{V'_n - b_n}\, \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, \frac{d\, u'_n}{\beta}\, e^{-\frac{\frac{1}{2}\, m\, N\, u'^2_n}{\frac{1}{2}\, m\, N\, \beta^2}}$$

qui est la même que celle à laquelle conduit l'égalité du potentiel thermodynamique, si l'on remarque que $u_n\, d\, u_n = u'_n\, d\, u'_n$ et $\frac{1}{2}\, N\, m\, \beta^2 = M\, R\, T$.

En effectuant ces calculs, nous avons introduit diverses simplifications qui ne répondent pas à la réalité. La principale, c'est que nous nous sommes figuré les deux phases comme séparées par un plan mathématique. Si nous admettons l'existence d'une couche capillaire de densité et de com-

position variables, il sera très difficile d'introduire cette hypothèse dans nos calculs.

Mais envisageons la question à un point de vue plus général, et demandons nous quels doivent être la densité, la composition et l'état de mouvement, dans le cas où, en différentes parties de l'espace considéré, le potentiel a des valeurs différentes; dans ce cas le résultat précédent est déjà contenu dans les calculs de M. Boltzmann [1]), dans l'hypothèse, il est vrai, où les molécules ne sont soumises qu'à des forces extérieures, et où leurs dimensions sont négligeables. L'équation à laquelle arrive M. Boltzmann exprime que, dans l'état de mouvement stationnaire, la densité est

$$\varrho = A\, e^{\frac{\int (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)}{R\,T}}.$$

Si nous remarquons que $\int (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)$ est le travail effectué sur l'unité de masse, pour la déplacer d'un point à un autre de l'espace; que, si dans cet espace existent deux phases, ce travail est égal au travail de la pression thermique [2]) diminué de l'accroissement d'énergie potentielle due à l'attraction; et si nous remplaçons $\varrho = \frac{1}{V}$ par $\frac{1}{V-b}$, l'équation de M. Boltzmann devient identique à la nôtre.

Que dans l'équation $\frac{1}{V}\, e^{-\frac{\int (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)}{R\,T}} = C$, que j'appellerai l'équation de Boltzmann, l'expression $\frac{1}{V}$ doit être

---

[1]) *Sitz. Ber. Akad. v. Wien*, t. LXXIV, „Ueber die Aufstellung und Integr. der Gleichungen, welche die Molecularbewegungen in Gasen bestimmen."

[2]) L'expression „pression thermique" est empruntée à M. Dr. G. Bakker, *Zeitschr. Phys. Chem.*, 13, pp. 145—154.

remplacée par $\frac{1}{V-b}$, résulte clairement des considérations suivantes.

Il est bien vrai que, en un point quelconque de l'espace, le nombre des molécules est proportionnel à $\rho\, dx\, dy\, dz$ ou $\frac{1}{V}\, dx\, dy\, dz$. Mais dans un calcul comme celui de M. Boltzmann, où l'on cherche, parmi les molécules dont l'état de mouvement est déterminé, combien il en est qui proviennent d'une portion déterminée de l'espace, la question n'est pas de savoir combien il y a de molécules dans cette portion de l'espace, mais combien de molécules y prennent une nouvelle direction, donc combien de chocs s'y produisent; or sur ce nombre de chocs le volume des molécules a une influence dont on tient compte en remplaçant $\frac{1}{V}$ par $\frac{1}{V-b}$.

Si la grandeur b est variable et dépendante du volume, l'expression $\int (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)$ n'a pas exactement la valeur que j'ai trouvée plus haut; il faudra y ajouter un terme, qu'il est toutefois facile de déterminer. La même modification devra d'ailleurs être apportée à la valeur du potentiel thermodynamique.

Figurons nous une substance en équilibre, séparée en deux phases par une couche capillaire. Appelons la phase inférieure la première; l'équation de Boltzmann, étendue comme je le désirais, s'écrit

$$\frac{1}{V_2-b_2}\, e^{-\frac{M\int_1^2 (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)}{MRT}} = \frac{1}{V_1-b_1}.$$

L'expression $M\int_1^2 (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)$, qui représente le travail effectué sur une molécule gramme, peut être décomposé en deux parties: le travail de la pression thermique, et le

travail des forces attractives entre les molécules. Pour la première partie, si b n'est pas une constante, nous devons faire les calculs comme si réellement le volume d'une molécule était variable; j'ai tâché de démontrer, dans mon travail sur la „Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux", que, si le volume spécifique est très grand, b est égal à 4 fois le volume réel des molécules, mais que pour un volume spécifique plus petit, b est inférieur à 4 fois ce volume. Si nous représentons par f la pression thermique par unité de surface, la force qui en résulte est nulle, partout où f est constant. Ce n'est que quand on quitte la phase homogène et que l'on traverse la couche capillaire, qu'il agit une force

$$X = -\frac{df}{dx}\,dx\,dy\,dz,\quad Y = -\frac{df}{dy}\,dx\,dy\,dz.\quad Z = -\frac{df}{dz}\,dx\,dy\,dz,$$

qui est égale, par molécule gramme, $\frac{b}{N}$ étant le volume d'une molécule, à

$$X = -\frac{df}{dx}b,\quad Y = -\frac{df}{dy}b,\quad Z = -b.$$

La partie de $\int_1^2 (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)$ fournie par la pression thermique est donc

$$\int_1^2 -b\left(\frac{df}{dx}dx + \frac{df}{dy}dy + \frac{df}{dz}dz\right) = -\Big[bf\Big]_1^2 + \int_1^2 f\,db.$$

Le travail effectué par les forces moléculaires sur la molécule mobile, peut être représenté par la variation d'un potentiel; car on peut admettre que ces forces agissent suivant la ligne des centres et sont fonctions de la distance. Si nous représentons par P ce potentiel par molécule gramme, la partie fournie par ces forces à l'expression $\int_1^2 (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)$ est égale à $-\Big[P\Big]_1^2$. Il vient donc

$$\frac{1}{V_2 - b_2} e^{\frac{f_2 b_2 - \int_0^2 f \frac{dV}{db} dV + P_2}{MRT}} = \frac{1}{V_1 - b_1} e^{\frac{f_1 b_1 - \int_0^1 f \frac{dV}{db} dV + P_1}{MRT}}$$

Pour le potentiel thermodynamique, nous tirons de $d M_1 \mu_1 = V_1 dp_1$ en tenant compte de la variabilité de b, la valeur

$$M_1 \mu_1 = -MRT \log(V-b) + MRT \int \frac{\frac{db}{dV}}{V-b} dV + \frac{MRT}{V-b} b - \frac{2a}{V},$$

où nous avons encore une fois négligé des fonctions de T, qui s'entre-détruisent dans l'équation $(M\mu)_1 = (M\mu)_2$. Si l'on compare cette équation à la précédente, on voit qu'elles sont identiques.

Si nous étendons l'intégration de $\int (X dx + Y dy + Z dz)$, non jusqu'à la seconde phase où la densité est redevenue homogène, mais seulement jusqu'en un point de la couche capillaire, nous devons arriver à l'équation différentielle, déterminant la densité dans les divers points de la couche capillaire, et à laquelle j'ai été conduit dans ma „Théorie thermodynamique de la capillarité [1])". Nous rappelant que, d'après les notations employées dans ce travail, le potentiel P des forces moléculaires est égal à

$$-2 \left\{ a \varrho + \frac{c_2}{2!} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + \frac{c^4}{4!} \frac{d^4 \varrho}{dh^4} + \text{etc.} \ldots . \right\},$$

nous trouvons, pour déterminer la densité dans la couche capillaire:

$$M_1 \mu_1 = F(\varrho) - 2 \left\{ \frac{c^2}{2!} \frac{d^2 \varrho}{dh^2} + \frac{c^4}{4!} \frac{d^4 \varrho}{dh^4} + \text{etc}, \ldots . \right\},$$

où $F(\varrho)$ est la fonction qui représente le potentiel pour une densité homogène. Cette équation est identique à celle qui a été employée pour déterminer la densité l.c. § 15, avec cette

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. XXVIII, pp. 121—209.

différence toutefois que je n'ai pas tenu compte alors de la variabilité de b. Ecrivons l'équation, qui sert à déterminer la distribution de la densité dans l'état d'équilibre, aussi bien dans les phases homogènes que dans la couche capillaire, donc à travers tout l'espace du récipient, à l'exception toutefois de la couche appliquée contre les parois, sous la forme suivante:

$$C = -M R T \log (V-b) + \frac{M R T b}{V-b} - M R T \int \frac{d b}{V-b} + P.$$

Dans cette équation V est le volume d'une molécule gramme donc $V = M V'$, V' étant le volume spécifique; b est le volume apparent des molécules par molécule gramme, donc $b = M \beta V_1{}^\circ$, $V_1{}^\circ$ étant le volume de l'unité de poids du gaz, sous la pression de 1 atm. et à 0°, et β représentant la fraction de ce volume, occupée d'une façon apparente par les molécules; si β est variable, on doit lui donner la valeur qui correspond au degré de condensation. Remplaçons $\beta V_1{}^\circ$ de nouveau par b; l'équation précédente peut encore s'écrire:

$$C' = -R T \log\left(\frac{1}{\varrho} - b\right) + R T \frac{b}{\frac{1}{\varrho} - b} - R T \int \frac{d b}{\frac{1}{\varrho} - b} + \frac{P}{M}.$$

Dans cette équation $P = M P'$, P' étant le potentiel des forces intermoléculaires. Elle exprime que la distribution de la densité est telle, qu'en un point quelconque de l'espace le potentiel soit une fonction déterminée de la densité en ce point. De cela seul il résulte déjà que, si l'on attribue aux forces moléculaires un rayon d'activité fini, quelque petit qu'il soit, l'hypothèse d'une densité constante jusqu'à une surface limite mathématique entre les deux phases, est en contradiction avec la condition d'équilibre. Prenons, en effet, un point distant de cette surface limite d'une quantité inférieure à ce rayon, mais où cependant la densité serait encore la même qu'en un point plus éloigné, la fonction de la densité serait la même aux deux points, tandis qu'il n'en serait pas de même des potentiels.

Il en résulte aussi que, si l'on donne à la force un rayon d'activité infiniment grand en théorie, une phase ne peut pas être *homogène.* Un rayon d'activité qui bien qu'infiniment grand en théorie, n'a pratiquement qu'une valeur finie très petite, comme dans l'hypothèse de LAPLACE, peut donner des phases, que pratiquement il est permis de considérer comme homogènes, mais qui sont séparées par une couche de densité variable, quoique de très faible épaisseur.

Différentions la dernière équation, en passant par la pensée à un autre point de l'espace, et rappelons nous que la pression thermique $f = \frac{R\,T}{V-b}$; nous trouvons l'équation

$$- \varrho\, \delta\, P_i = \delta f,$$

qui, dans le cas où agissent des forces extérieures, doit prendre la forme plus générale

$$- \varrho\, (\delta\, P_i + \delta\, P_e) = \delta f$$ [1]).

Comme, d'après la définition de la pression extérieure,

$$- \varrho\, \delta\, P_e = \delta\, p$$

nous devons avoir aussi, M étant la pression moléculaire,

$$- \varrho\, \delta\, P_i = \delta\, M,$$

aussi bien quand il y a des forces extérieures, que quand il n'y en a pas.

Dans le cas particulier d'une masse sphérique, sur laquelle n'agissent pas de forces extérieures, cas que j'ai traité dans ma „Théorie thermodynamique de la capillarité“, p. 35, on a

$$\delta\, P_i = -2\,\delta\, \left(a\,\varrho + \frac{c}{2}\,\frac{d^2\varrho}{dR^2} + \frac{c}{R}\,\frac{d\varrho}{dR}\right);$$

de sorte que

$$\delta\, M = \varrho\, \delta\, P_i$$

---

[1]) Bien que cette équation puisse être démontrée par la méthode que nous venons d'employer, je laisse cette démonstration de côté, parce qu'elle peut être considérée comme évidente.

donne

$$M_v - M_l = a\varrho_v^2 - a\varrho_l^2 - 2c\int_1^2 \frac{1}{R}\left(\frac{d\varrho}{dR}\right)^2 dR;$$

ou bien

$$M_l = a\varrho^2 + \frac{2\sigma}{R}\ ^1).$$

La pression extérieure sera donc

$$p_1 = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} - \frac{2\sigma}{R};$$

d'où

$$p_1 + \frac{2\sigma}{R} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2};$$

ce qui veut dire que le liquide a la même densité que s'il était limité par une surface plane, et que la pression extérieure fût augmentée de $\frac{2\sigma}{R}$. D'après le calcul de la pression, tel qu'il a été effectué l. c., on pourrait croire que $p_1 + \frac{2\sigma}{R}$ doit être considéré comme une pression *extérieure.* Cependant en cet endroit P n'est pas la pression extérieure, mais la fonction $\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$.

Finalement, nous pouvons déduire pour un mélange une loi relative aux proportions dans lesquelles les substances composantes sont contenues dans les phases coexistantes. Considérons une phase composée de n molécules de la première substance, et m molécules de la seconde. Il résulte de ce qui précède:

$$\frac{n_1}{V_1 - b_1} e^{\frac{-\int_0^1 X_n dx + Y_n dy + Z_n dz}{MRT}} = \frac{n_2}{V_2 - b_2} e^{\frac{-\int_0^2 X_n dx + Y_n dy + Z_n dz}{MRT}}$$

[1]) Voir l. c. pp. 37 et suiv.

Dans cette équation, V_1 et V_2 représentent les volumes d'une quantité de matière, contenant n mol. de la première substance, et m de la seconde; X_n, Y_n et Z_n sont les forces, tant extérieures qu'intérieures, y compris la pression thermique, par molécule gramme de la première substance.

De même, on a pour la seconde substance:

$$\frac{m_1}{V_1-b_1}\, e^{\frac{-\int_0^1 X_m\,dx+Y_m\,dy+Z_m\,dz}{MRT}} = \frac{m_2}{V_2-b_2}\, e^{\frac{-\int_0^2 X_m\,dx+Y_m\,dy+Z_m\,dz}{MRT}}$$

Les deux équations peuvent donc s'écrire:

$$\frac{n_1}{V_1-b_1}\, e^{\frac{\int_1^2 X_n\,dx+Y_n\,dy+Z_n\,dz}{MRT}} = \frac{n_2}{V_2-b_2}$$

$$\frac{m_1}{V_1-b_1}\, e^{\frac{\int_1^2 X_m\,dx+Y_m\,dy+Z_m\,dz}{MRT}} = \frac{m_2}{V_2-b_2}$$

Représentons par $\Big[U_n\Big]_1^2$ le travail à effectuer pour faire passer une molécule gramme de la première substance de la première phase dans la seconde; nous aurons alors, puisque la force à exercer est, à chaque instant, égale et de sens contraire à l'ensemble des forces agissantes,

$$-\Big[U_n\Big]_1^2 = \int_1^2 (X_n\,dx + Y_n\,dy + Z_n\,dz)$$

De même

$$-\Big[U_m\Big]_1^2 = \int_1^2 (X_m\,dx + Y_m\,dy + Z_m\,dz).$$

Donc

$$\frac{n^1}{m_1} = \frac{n_2}{m_2}\, e^{\frac{\left[U_n\right]_1^2 - \left[U_m\right]_1^2}{MRT}}.$$

Si $\left[U_n \right]_1^2 > \left[U_m \right]_1^2$, on a $\frac{n^1}{m_1} > \frac{n^2}{m_2}$; c'est-à-dire que, si nous avons deux phases en équilibre, c'est l'élément qui exige le plus grand travail pour passer d'une phase dans l'autre, qui est le plus fortement représenté dans la première des deux phases.

Si les deux phases ont la même composition, le travail est le même pour les deux espèces de molécules.

SUR LA
TRANSMISSION RÉCIPROQUE ET IRRÉCIPROQUE DES EXCITATIONS, DANS LE CŒUR EN PARTICULIER

PAR
TH. W. ENGELMANN.

On a récemment admis que la transmission des excitations motrices dans le cœur a lieu exclusivement par les muscles, et que des ganglions ou des fibres nerveuses n'y ont aucune part. Cette hypothèse n'a pas encore jusqu'ici rendu compte du fait que, dans certaines circonstances, la propagation est possible dans une des deux directions, mais très entravée ou même abolie en apparence dans l'autre. Des observations fortuites déjà anciennes (Ludwig, Bidder, Eckhard, Schiff, Gaskell etc.) avaient fait soupçonner, et je pus démontrer par des expériences spéciales, la loi suivante. C'est que dans les conditions normales le phénomène d'excitation qui provoque la systole peut se propager, sans jamais faillir et avec la même vitesse, du ventricule aux oreillettes comme en sens inverse. Mais quand la vitalité s'est épuisée davantage, il arrive [1]) que parfois la propagation n'est possible que dans l'une ou l'autre des deux directions, ou que du moins la vitesse de transmission est bien plus grande dans un sens que dans l'autre. La direction favorisée peut être dans ce cas la direction normale, mais d'autres fois aussi la direction opposée. Les mêmes phénomènes s'observent sous l'influence de certains poisons.

---

[1]) Observations et expériences sur le cœur suspendu. Deuxième mémoire. *Arch. Néerl.*, T. 28, 1894. p. 235.

Le polyrhéotome rhytmique. *ibid.* T. 26, 1893, p. 36.

L'ancienne doctrine, suivant laquelle la transmission des impulsions motrices d'une des divisions du cœur à l'autre se ferait par des appareils nerveux ganglionnaires, avait cependant un moyen d'éluder cette difficulté. C'était d'admettre deux appareils de cette nature, respectivement pour la transmission péristaltique et antipéristaltique. Ces deux appareils ne devraient pas évidemment fonctionner toujours également bien l'un et l'autre. Suivant que l'un ou l'autre aurait été lésé plus tôt ou plus profondément, la transmission devrait être ralentie ou même abolie dans l'un ou l'autre sens.

Cependant on peut dès l'abord opposer les objections les plus sérieuses à cette hypothèse auxiliaire, qui revient à admettre l'existence d'un appareil anatomique spécial, réglant la transmission antipéristaltique du ventricule et des oreillettes. Un appareil qui ne fonctionne jamais pendant la vie, et qui, si jamais il fonctionnait, ne pourrait que provoquer les troubles circulatoires les plus graves, — un tel appareil est chose très improbable au point de vue de la téléologie rationnelle. On ne saisit pas comment il aurait pu se conserver dans le cours de la phylogénèse, ou quelles circonstances auraient pu jamais donner lieu à son apparition. Et quiconque aurait des scrupules contre un raisonnement de cette nature peut tout au moins se demander quel est le trajet, par exemple, des fibres nerveuses hypothétiques qui, dans le ventricule de la grenouille divisé par une incision en zigzag, transmettent l'excitation de la pointe du ventricule aux oreillettes? Comment rendre compte aussi du fait que la vitesse de transmission est d'ordinaire d'un millier de fois plus petite que celle d'un nerf quelconque du même animal, voire les fibrilles terminales pâles [1])? Si l'on arrive — ce que d'ailleurs même les travaux les

---

1) D'après les recherches très soignées et très nombreuses que M. le Dr. Boekelman a instituées à l'aide du pantocymographe, la vitesse de propagation n'est pas sensiblement plus faible dans les fibrilles nerveuses terminales pâles de la cornée de la grenouille que dans les troncs nerveux, où elle a été seule mesurée jusqu'ici. Voir W. A. Boekelman,

plus récents (Heymans etc) n'ont pu faire — à démontrer que partout, et aussi dans le ventricule, les fibrilles musculaires sont accompagnées de ramifications nerveuses, cela ne suffit réellement pas à détruire la signification des faits que nous venons de citer. Il n'en est même pas ainsi dans le cas où les fibrilles nerveuses périphériques formeraient de vrais réseaux, aux points nodaux desquels l'excitation passerait d'une des fibrilles à la voisine. Toutes ces hypothèses d'ailleurs sont en désaccord avec les faits anatomiques bien observés ainsi qu'avec les résultats de la physiologie. Les uns et les autres plaident en faveur d'un trajet parfaitement isolé des fibres nerveuses jusqu'à leur terminaison périphérique.

Mais on objecte, et à première vue avec raison, que l'on ne saurait expliquer par transmission musculaire l'irréciprocité de la propagation dans le cœur, c'est à dire la suppression de cette propagation dans l'un des sens tandis qu'elle est conservée en sens contraire. Toutes les observations faites jusqu'à présent tendent en effet à prouver que dans les fibres musculaires, aussi bien que dans les fibres nerveuses, l'excitation se propage toujours à coup sûr et avec une rapidité égale dans les deux sens. Du moment donc que la transmission des excitations est possible, elle est constamment réciproque.

Je croyais également jusqu'ici que ce fait constituait une objection sérieuse à la théorie que je défends touchant la péristaltique et l'antipéristaltique du cœur. Mais plus mûre réflexion m'a permis de résoudre très simplement la difficulté, en donnant même, à ce qu'il me semble, le moyen de mieux se

---

Het pantokymographion en eenige daarmede verrichte physiologische proeven. Utrecht, Dissertation, 1894. Th. W. Engelmann *Proc. verb. d K. Akad. v. Wet.*, Amsterdam, Afd. Natuurk. Verg. v. 24 nov, 1894, p. 130 et ssv. L'auteur du compte rendu dans le *Centralbl. f. Physiol.* (du 1er juin 1895, p. 208) se doute que des dérivations et la transmission de vibrations n'étaient pas exclues dans ces expériences; mais il lui a échappé que pp. 41, 42 et 52 de la dissertation de M. B. on trouve expressement mentionné comment on a échappé à ces erreurs.

rendre compte d'un grand nombre de phénomènes jusqu'ici complètement ou passablement obscurs, relatifs à la transmission dans le cœur et d'autres organes. A ce que je puis voir, la solution que je donne repose sur des hypothèses parfaitement admissibles; on peut d'ailleurs en démontrer directement l'exactitude par des expériences.

On ne pourra en général s'attendre qu'à une seule condition à voir la faculté de transmission être toujours réciproque. C'est que la substance conductrice de l'excitation ait en tous les points du trajet des propriétés identiques Du moment que cela a lieu, il n'y a qu'un seul cas où la propagation pourrait être inégale; c'est quand la forme ou l'arrangement des particules excitables et conductrices sont asymétriques par rapport à la section transversale du cylindre conducteur. Faisant abstraction de cette possibilité, il est clair qu'il n'y a aucune raison favorisant la transmission d'une particule *a* à sa voisine *b*, relativement à la direction inverse.

Mais les choses changent de face quand les deux particules ne sont pas identiques, quand surtout leur irritabilité relative, la manière dont s'accomplit en elles le phénomène d'excitation, diffèrent. Y-a-t-il à ce point de vue quelque inégalité, on s'imaginera aisément, bien plus, il est même en général nécessaire, qu'il y ait une différence dans la facilité de propagation de l'influx excitateur dans l'un ou l'autre sens. On conclura sans danger que dans certains cas *a* pourra recevoir l'excitation de *b*, mais non *b* de *a*.

Il est superflu de songer à des différences dans la qualité du processus, passant comme onde excitatrice d'une molécule à l'autre. Il suffirait de simples variations de l'intensité, c'est-à-dire de l'énergie développée dans la plus petite unité d'espace et de temps, et servant d'agent excitateur On songe ici tout naturellement en premier lieu à des différences dans la durée de l'excitation; en effet, leur influence peut se démontrer clairement et se mesurer à l'aide des excitations artificielles.

Nous savons qu'un élément organique excitable quelconque n'entre notablement en action que lorsque la modification excitatrice se produit avec une certaine vitesse déterminée par des limites précises. Ces limites de temps sont pour divers éléments excitables, comme l'observation l'a démontré, très différentes en valeur tant absolue que relative, et changent, pour des éléments identiques, avec les conditions internes (courant sanguin, température, influences nerveuses, poisons, etc.). Tous ces faits sont d'ailleurs généralement connus.

Or, de même que l'excitabilité d'éléments différents n'est pas la même pour des actions artificielles de durée différente, ainsi encore y a-t-il des différences dans la durée du phénomène excitateur, qui se propage d'une particule à l'autre, suivant la nature de la substance irritable et conductrice. Un symptome quelconque du phénomène d'excitation physiologique perceptible par nos organes, qu'il soit électrique ou (comme dans les substances contractiles) mécanique, montre des différences spécifiques correspondantes; et le même élément nous offre le spectacle d'une excitation physiologique variable en durée avec les conditions externes. Le froid retarde le passage des courants d'action comme de la contraction, la chaleur les accélère, et ainsi de suite. Inutile ici encore de donner plus d'exemples.

Voici donc la conclusion qui s'impose. Le fait qu'une particule *b* sera oui ou non excitée physiologiquement par une particule voisine *a* dépend entre autres de la durée de la modification qui s'accomplit en *a* et agit comme excitant. Il dépend encore de l'ascension plus ou moins rapide de la courbe qui exprime la modification excitatrice: il y a certaines limites entre lesquelles seules *b* est sensible à l'excitation venue de *a*. Or, supposons que la particule *b* soit sensible à l'excitation venue de *a* quand le degré d'ascension de la courbe est compris entre les limites 1 et 3, que nous représentons ici arbitrairement par des nombres entiers. Supposons encore que *a* ne percevrait que les excitations entre les limites 2 et 4. Dans ces conditions, quand le processus

d'excitation physiologique possède en *a* le degré d'ascension 1 et en *b* le degré d'ascension 2, l'excitation pourrait bien se propager de *b* vers *a*, mais non de *a* vers *b*. Inversement, si dans les mêmes conditions la déclivité est égale à 2 ou 3 en *a* et à 4 en *b*, il pourrait y avoir propagation de *a* vers *b*, mais non de *b* vers *a*. Au contraire, la transmission dans les deux sens devrait être possible, quand la déclivité de la courbe d'excitation en *a* et en *b* est respectivement de 2 et 2, 2 et 3, 3 et 2, ou 3 et 3. Enfin, il faut attendre que la vitesse de propagation dans l'un et l'autre sens sera d'autant plus sensiblement égale que *a* et *b* diffèrent moins l'un de l'autre au point de vue de leur réceptivité et de la durée de l'excitation.

Le cœur nous offre, dans la transmission de l'influx moteur de l'oreillette au ventricule, ou en sens opposé, une chaîne d'au moins trois espèces de cellules musculaires, morphologiquement et physiologiquement différentes. Il y a en premier lieu les muscles des oreillettes, qui (chez la grenouille) consistent en cellules plus allongées, moins ramifiées que celles du ventricule, et se contractent plus rapidement que ces dernières. Viennent ensuite les fibres dites „Blockfasern'', qui établissent la communication entre la musculature des oreillettes et du ventricule, et dont MM. Gaskell et Stanley Kent ont décrit (chez les animaux à sang chaud) les propriétés analogues à celles des cellules musculaires embryonnaires. Enfin, il faut distinguer les muscles ordinaires du ventricule [1]).

---

[1]) La dissociation au moyen du procédé de Weissmann (potasse caustique à 35°/₀) permet de se convaincre sans peine de l'existence de différences morphologiques nettes entre les cellules des diverses divisions du cœur. La méthode histologiqne actuellement en faveur, (fixation, coloration, enrobage, division en sections minces, éclaircissement et inclusion) est bien moins propre à cet objet, ainsi qu'à beaucoup d'autres. C'est sans le moindre doute pour cette raison que ces faits importants semblent être inconnus à tant d'auteurs, même des physiologistes, qui s'occupent spécialement du cœur.

Il y a en outre des différences sensibles entre les cellules musculaires de la pointe du ventricule et de sa base, probablement même entre les deux chambres ou les deux moitiés du ventricule, ainsi qu'entre les deux oreillettes. Ces différences peuvent, pour autant qu'elles sont de nature physiologique, s'accentuer à la mort, et sous l'influence des excitations nerveuses ou de poisons. C'est ce que montrent des observations généralement connues.

Lors de la propagation péristaltique normale de *A* vers *V*, l'excitation passe des fibres auriculaires relativement très-contractiles aux fibres-block, plus paresseuses, puis de celles ci aux cellules de la base du ventricule, plus contractiles mais pas autant que les cellules des oreillettes. Lors de la propagation antipéristaltique, la transmission se fait dans l'ordre inverse. Or le phénomène d'excitation physiologique en *A* n'est pas identique évidemment à ce qu'il est en *V*. Il ne revient donc pas au même que l'excitation parte de *A* ou de *V*. Il suffit par exemple que dans l'un des trois éléments de la chaîne la déclivité du phénomène excitateur se modifie de manière que les particules de la division voisine ne puissent plus être excitées, pour que la transmission irréciproque soit possible. Si p. ex. les fibres-block cessent d'être sensibles à l'excitation venue de *A*, elles peuvent l'être néanmoins encore pour celle qui arrive de *V*, et il se peut en outre qu'elles transmettent leur propre état d'excitation à *A*. Il pourrait donc y avoir dans ce cas propagation antipéristaltique, mais non péristaltique. Si d'autre part les choses se passaient dans les fibres-block de telle sorte qu'une excitation efficace ne pût plus être transmise par elles à *A*, mais bien à *V*, et qu'en même temps la réceptivité de ces fibres fût conservée pour les ondes parties de *A*, la transmission péristaltique serait encore possible, mais non l'autre. La propagation serait enfin annulée dans les deux sens à la fois du moment qu'un seul des trois éléments de la chaîne cesse d'être excitable par l'élément voisin ou de l'exciter.

Je ne vois rien, dans ces hypothèses, qui puisse être qualifié de peu fondé. Pour éviter tout malentendu, je répéterai encore avec insistance que ce n'est pas la variation de la déclivité seule de la courbe d'excitation physiologique, mais encore d'autres modifications quantitatives et qualitatives de ce phénomène, qui peuvent agir comme causes du passage de la transmission réciproque à la transmission irréciproque.

La limite entre les oreillettes et le ventricule nous offre, bien que généralement à un degré bien moins parfait, un état analogue en principe à celui que nous connaissons à la limite des fibres nerveuses et musculaires, ou au point de rencontre des extrémités d'un prolongement nerveux cellulifuge et du corps ou des neurodendres d'une cellule ganglionnaire. Dans ces derniers cas, il y a déjà normalement peut-être toujours propagation irréciproque. On peut démontrer que la durée de l'excitation physiologique et la réceptivité des éléments actifs dans la transmission sont sujettes à des différences. Et celles-ci sont souvent tellement grossières, que seules elles pourraient déjà suffire à expliquer le pouvoir de transmission unilatérale. Le lecteur se rappellera les divergences qu'offrent le processus d'excitation et l'excitabilité elle-même chez les muscles, surtout les muscles lisses et les fibres nerveuses motrices. Même si, comme il est probable, l'excitation physiologique était, dans ces deux éléments, de même espèce, p. ex. une excitation électrique, cependant, déjà à cause de la rapidité beaucoup moins grande du processus dans le muscle et de sa transmission plus lente par cet élément, il faudrait que l'excitation des fibrilles nerveuses terminales par la substance musculaire fût plus difficile que le phénomène inverse. La différence est de même nature que celle entre l'action graduellement croissante d'un courant électrique et son irruption soudaine. Et c'est pour le coup que la propagation sera ralentie dans un des sens, quand en outre la réceptivité des deux espèces d'éléments n'est plus la même.

Ainsi encore, et toutes choses égales d'ailleurs, on comprendrait

pourquoi l'on observe une action réflexe des fibres centripètes sur les centrifuges, et non l'inverse; pourquoi des mouvements coordonnés et associés, par exemple l'acte de la déglutition, ne peuvent également s'accomplir à rebours. On tiendrait enfin l'explication de beaucoup de phénomènes analogues d'association unilatérale tant dans le système nerveux central qu'à la périphérie.

On se figure du reste inversement que la propagation normalement irréciproque puisse devenir réciproque. C'est ce qui arrive peut-être dans l'empoisonnement par la strychnine et des agents d'activité analogue, peut-être aussi dans certaines altérations morbides de la sensibilité et des phénomènes d'excitation du système nerveux central.

Voici donc évidemment un principe tout à fait général, dont il faudra toujours tenir compte dans tous les cas de transmission physiologique des excitations dans l'organisme vivant.

Dans le cœur, la propagation réciproque ne devient irréciproque que par une exagération des différences physiologiques primitives, exagération due soit à la mort, soit à l'action des nerfs (pneumogastrique), des poisons ou d'autres agents. Et qu'il en est réellement ainsi, c'est ce que montrent des observations de notoriété générale. Je me contenterai de rappeler que dans les circonstances ordinaires la sensibilité du ventricule s'éteint plus rapidement que celle des oreillettes: je rappellerai aussi l'ancienne qualification d'„ultimum moriens", appliquée à l'oreillette droite.

D'autre part, les muscles des oreillettes droite et gauche n'ont pas tout à fait les mêmes propriétés, et la même chose est vraie des muscles des deux cavités ventriculaires, ou de ceux de diverses régions du ventricule unique. Ces différences, rien que par des variations des conditions externes (dimensions, position, nature ou quantité du sang, etc.) se dessineront mieux en général à la mort lente. Voilà donc encore un cas où la propagation normalement réciproque pourra

devenir à l'occasion irréciproque. Si l'on se place à ce point de vue, il me semble que bien des phénomènes jusqu'ici inexpliqués, où se révèle une activité cardiaque anormale, deviennent compréhensibles. Tel est le cas pour les battements isochrones, que l'on observe soit indépendamment, soit alternativement dans les deux ventricules ou les deux moitiés du ventricule, et pour d'autres troubles dans la coordination de l'activité des diverses divisions du coeur [1]). Les battements isochrones en particulier n'apparaissent que dans des conditions exceptionnelles, surtout à une période avancée de la mort lente. D'autres phénomènes encore restés obscurs jusqu'à présent me semblent mieux explicables, comme le fait paradoxal qu'une certaine longueur d'un nerf peut parfois (régénération, action de CO_2) être complètement privée en apparence de l'irritabilité électrique directe et conduire cependant l'excitation physiologique. L'explication me semble résider dans ce qu'alors l'excitation électrique directe peut bien localement exciter le nerf mais que l'influx nerveux, à cause de ses caractères spéciaux (durée, p. ex.), ne peut se propager aux particules nerveuses avoisinantes. Il se pourrait que l'on découvre une forme d'excitation artificielle directe pour laquelle même dans ces conditions la réceptivité de la portion de nerf altérée demeure conservée, d'autant plus que l'alcool est dit détruire plus rapidement la conductibilité pour l'excitation naturelle que pour l'excitation artificielle électrique.

L'hypothèse ici énoncée conduisait à soupçonner que chez les muscles striés ordinaires comme chez les fibres nerveuses, c'est-à-dire chez des éléments également sensibles dans les conditions physiologiques sur une section transversale quelconque, la propagation normalement réciproque pourrait être

---

[1]) Voir surtout Ph. Knoll, Ueber Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften. *Sitzungsber. d. kais. Akad. in Wien*; Math.-naturw. Cl. Bd. XCIX, Abth III, 1890, p. 32 ssv. Graphische Versuche an den vier Abtheilungen des Säugethierherzens. *Ibid* Bd CIII, 1894, pp 298 ssv.

rendue irréciproque. Tout au moins doit-il y avoir moyen de provoquer des différences sensibles dans le pouvoir de transmission dans l'un et l'autre sens, quand on donne aux fibres, en divers points de leur longueur, des propriétés physiologiques différentes.

Des expériences, que j'ai instituées d'abord dans cette intention sur le couturier de la grenouille curarisé, ont confirmé cette manière de voir. On n'a pas de peine, par l'application locale de poisons, du froid, etc., de rendre si inégale la conductibilité des fibres musculaires, normalement la même dans les sens ascendant et descendant, que même des excitations ultramaximales ne peuvent se propager d'une des moitiés musculaires à l'autre, tandis que simultanément des excitations faibles, même submaximales, sont transmises en sens inverse. Les conditions réalisées dans le cœur peuvent être reproduites très complètement avec le couturier. Déjà la mort dans la solution physiologique de sel marin nous permet généralement de voir comment la transmission descendante souffre plus tôt que l'ascendante. Il y a un stade de propagation irréciproque. L'exposé du procédé mis en œuvre et les résultats graphiques de ces expériences seront communiqués dans l'article suivant.

EXPÉRIENCES SUR LA PROPAGATION IRRÉCIPROQUE DES EXCITATIONS DANS LES FIBRES MUSCULAIRES

PAR

TH. W. ENGELMANN.

Je donne dans les pages qui suivent les preuves expérimentales de l'assertion émise dans l'article précédent [1]): que l'irréciprocité de la propagation, telle qu'on l'observe de temps à autre dans le cœur en train de mourir, peut être provoquée aussi dans les fibres musculaires ordinaires. Il suffit que les éléments conducteurs acquièrent dans des sections transversales différentes des propriétés physiologiques différentes.

Les expériences ont été faites sur le couturier curarisé de grosses grenouilles. La longueur considérable du muscle permet d'enregistrer séparément les contractions de l'extrémité supérieure et de l'extrémité inférieure, tout en conservant une portion moyenne de 2—3 cm. de longueur, qui n'enregistre pas. Cette portion moyenne, ainsi que les extrémités, peuvent être isolément soumises à des influences diverses. La forme aplatie du muscle permet aux agents externes d'agir plus rapidement et plus uniformément sur toutes les fibres. Comme celles-ci s'étendent toutes sans interruption du bassin jusqu'au genou, il fallait dans ces conditions que le muscle, si le pouvoir de propagation réciproque était conservé, se contractât, excité en un point quelconque, dans ses deux moitiés. La transmission ne s'opérait-elle que dans un seul sens, la contraction des deux moitiés n'était possible que lors de l'excitation d'une seule extrémité

[1]) page 154.

déterminée; l'excitation de l'autre bout ne pouvait provoquer que la contraction de la portion la plus voisine. Mais le muscle est composé d'un grand nombre de fibres isolées, et non reliées entre elles et transmettant les ondes excitatrices par contact, comme dans le cœur et les organes à muscles lisses. De plus ces fibres ne sont pas excitées, dans les procédés ordinaires, toutes ensemble ou du moins pas toutes au même degré, et meurent généralement avec un rapidité différente. Il pourrait donc résulter une irréciprocité apparente de la transmission de ce que, lors de l'excitation alternative des deux extrémités du muscle, des fibres différentes seraient affectées. Si p. ex. à l'un des bouts des fibres étaient excitées qui peuvent transmettre l'excitation jusque dans la deuxième moitié, et que l'excitation du bout opposé n'affectât que des fibres dans lesquelles la propagation était interrompue, bien que réciproque, l'apparence trompeuse serait réalisée. Et la pression exercée sur la portion moyenne non écrivante pourrait par exemple réellement empêcher la transmission dans certaines fibres.

Afin d'exclure cette source d'erreurs, il fallait donc disposer les choses de manière que les mêmes fibres fussent, à coup sûr, excitées dans les deux cas; désidératum susceptible d'être réalisé de diverses façons.

On peut par exemple employer des excitations ultramaximales, dont on puisse admettre qu'elles sont capables d'exciter directement toutes les fibres encore sensibles des deux moitiés du muscle. Il suffit dans ce procédé de veiller à ce que des dérivations non efficaces ne passent pas de l'une des portions écrivantes à l'autre. Si cela a lieu, et d'une manière unilatérale, on pourrait croire à un pouvoir de transmission irréciproque. La même chose se produisant dans les deux sens donnerait l'illusion de la réciprocité, alors même que la propagation serait complètement abolie. J'ai évité cette erreur comme suit. La portion moyenne du muscle, fixe, non écrivante, fut prise aussi longue que possible (2—3 cm.), et enveloppée d'un corps conducteur (ouate, peau de chamois ou gélatine, imbibés de solution

physiologique de sel marin), l'enveloppe ayant une épaisseur de 1—2 cm. Cet artifice [1]) permet de diminuer si considérablement la *densité* des dérivations possibles en dehors des parties qui doivent être directement excitées, que l'excitation extrapolaire de la portion de muscle comprise entre les électrodes est supprimée. Il en est même ainsi à des excitations de beaucoup supérieures au maximum, comme le montre le muscle-épreuve et comme il résulte des durées de l'excitation latente. Après écrasement ou section de la portion moyenne il n'y eut plus, dans ces conditions, aucune contraction de l'extrémité non directement excitée.

Quand la portion moyenne est de longueur considérable, on a il est vrai le désavantage que les extrémités écrivantes du muscle sont courtes, et les hauteurs des courbes de contraction relativement petites. Mais si l'on fait usage de leviers scripteurs légers, longs de 15 à 25 cm., on peut même obtenir, avec des extrémités musculaires de 3 à 4 mm. seulement, des déplacements de la pointe écrivante qui atteignent 30, 40 mm. et davantage. On échappe ainsi à une autre source d'erreurs encore, qui pourrait dans certaines conditions, et quand la longueur des portions musculaires écrivantes est plus considérable, devenir très grave. Voici en quoi elle consiste. Il pourrait arriver, surtout quand on excite l'une des moitiés du muscle près du tendon, et l'autre plus près du milieu, que la première moitié se contracte à l'endroit excité et dans son voisinage immédiat, mais que l'excitation ne se propage plus à travers la portion écrivante jusqu'à la portion moyenne fixe. En même temps, la deuxième portion musculaire pourrait envoyer cependant une onde excitatrice efficace à travers la portion moyenne jusque dans l'origine de la première moitié,

[1]) Je l'ai recommandé comme moyen général d'éviter l'excitation extrapolaire, et je m'en suis servi pour étudier la question de la dépendance entre la vitesse de propagation dans les muscles et les nerfs et l'intensité de l'excitation. Voir: *Verslagen der K. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk.*, Amsterdam, 23 nov. 1895.

mais de telle sorte que cette excitation, à cause de l'affaiblissement du pouvoir de transmission, devienne bientôt tout à fait nulle. Cette moitié du muscle se contracterait donc à l'excitation aussi bien directe qu'indirecte, mais tantôt dans ses portions rapprochées du tendon, tantôt dans celles qui avoisinent la zone moyenne. L'autre moitié du muscle ne se contracterait qu'à l'excitation directe, ce qui donnerait l'illusion d'une propagation irréciproque Cette source d'erreurs était d'autant plus à redouter que l'on ne peut attendre d'irréciprocité, si même elle apparaît, qu'à la suite de modifications très sérieuses de la substance musculaire, et par conséquent avec un pouvoir de contraction probablement très réduit. Il fallait donc veiller à ce que, outre que les extrémités écrivantes fussent les plus courtes possibles et que l'on fût à l'abri d'excitations extrapolaires, les électrodes fussent, dans les deux moitiés du muscle, placées aussi symétriquement que possible.

On peut encore d'une autre manière réaliser la condition de n'affecter que les mêmes fibres dans l'excitation alternative des deux moitiés du muscle, savoir en localisant les excitations dans un certain groupes de fibres. Ce but peut être atteint de deux manières. Il suffit par exemple de trancher ou d'écraser, dans la portion moyenne du muscle, toutes les fibres sauf un petit groupe déterminé. Mais il va sans dire que l'on affaiblit par là considérablement la force du muscle et que l'on pourrait aisément, sinon supprimer, du moins troubler gravement le pouvoir de transmission de la zone moyenne même dans les fibres non coupées. Ceci n'arrive point quand on fait agir des excitations „unipolaires" sur des groupes limités de fibres, en se servant d'une électrode négative très effilée que l'on adapte intimement aux fibres en question. Mais le procédé demeure toujours peu sûr, car on ne peut donner la preuve probante que l'on a réellement excité exactement les mêmes éléments fibrillaires dans les deux moitiés du muscle. Aussi n'ai je fait que peu d'expériences suivant ce procédé, sans attacher grande signification aux résultats obtenus. Sou-

vent ils font croire à l'irréciprocité, alors que les expériences de contrôle par l'excitation maximale de l'ensemble du muscle démontrent encore l'existence de la propagation réciproque, au moins pour une portion des fibres.

Dans la plupart des expériences le muscle était placé dans une cuvette en verre, à parois épaisses, longue à l'intérieur de 10 cm., large et haute de 5 cm. Le fond en est formé d'une plaque de liége recouverte d'un vernis imperméable; l'espace interne est divisé en deux chambres par une plaque verticale de liége de 1,5 cm. d'épaisseur et 3,5 cm. de hauteur, s'adaptant hermétiquement aux parois de la cuvette. De part et d'autre, à 3 cm. de distance environ du milieu, se trouve fixé sur le fond, dans le plan médian de la cuvette, un petit cylindre mobile autour d'un axe horizontal, sur lequel on enroule le fil venant de l'un des bouts du muscle, et se rendant au levier scripteur. Au milieu de la face supérieure de la plaque de liége formant cloison entre les deux moitiés de la cuvette, on a pratiqué, parallèlement à la direction longitudinale de celle-ci, une gouttière large de 1 cm. environ, et dont la profondeur, au milieu de 5 mm., augmente rapidement de part et d'autre jusque 1 cm. environ. Elle sert à recevoir la portion moyenne du couturier, que l'on fixe ici au moyen de coton ou de peau de chamois, imbibés d'une solution physiologique de sel marin curarisée. Les liens empêchent que la traction à l'un des bouts du muscle ne se fasse sentir au levier relié à l'autre bout, mais sans troubler la transmission du processus d'excitation. Comme la surface de contact est si large et longue, il suffit de remplir l'espace en gouttière au-dessus du muscle par de l'ouate ou de la peau de chamois, et de serrer doucement le muscle contre la cloison, de part et d'autre, au moyen d'une bande transversale de la même matière, que l'on fixe aux parois latérales de la cloison au moyen d'épingles. On conserve ainsi aux deux bouts un fragment de muscle, dont la longueur varie, suivant la grosseur de la grenouille et l'extension subie,

de 3 à 8 mm., et qui suffit à enregistrer les contractions. On commence par remplir les deux moitiés de la cuvette d'une solution physiologique curarisée de sel marin, mais de manière que la portion moyenne dépasse le niveau du liquide. Puis on enfonce de part et d'autre dans la solution deux électrodes, fixées de manière à embrasser, d'aussi près que possible, mais sans contact, chacune des extrémités du muscle. Comme les excitations étaient fournies par quelques secousses d'induction, qui ne se succédaient qu'à de longs intervalles (10 secondes et davantage), je pouvais me servir d'électrodes métalliques. J'ai employé le plus souvent des feuilles d'étain ou de platine de 0,7 cm. de longueur et de largeur environ, fixées à des fils de plomb enduits de vernis isolant. La fermeture et l'ouverture du courant primaire ainsi que l'interception de l'un des deux courants secondaires se faisait au moyen des contacts à ressort de laiton du polyrhéotome, de la manière qui a été antérieurement décrite. Le polyrhéotome était le plus souvent directement fixé sur l'axe du pantocymographe, sur lequel s'enregistraient les contractions des deux leviers musculaires. Comme à cause de la largeur de section du courant intrapolaire, la densité du courant excitateur était relativement faible, je me servis d'au moins trois grandes piles de Grove pour alimenter l'appareil à induction. Cela permettait, pour une faible distance des bobines, d'obtenir toujours des excitations ultramaximales.

Dans les conditions d'expérience décrites ci-dessus, la contractilité et le pouvoir conducteur du couturier peuvent se conserver plusieurs heures durant, même à des températures relativement élevées (22° à 25° C.), et malgré des excitations cent fois répétées. Mais il ne faut pas que l'on applique trop fréquemment et surtout à de trop courts intervalles les excitations ultramaximales. Les fortes excitations ne pourraient en règle générale être appliquées qu'à des intervalles d'au moins dix secondes. Dans des cas favorables (printemps et été de 1895) je vis que le couturier avait encore conservé son

pouvoir de transmission réciproque après un séjour de plus de 24 heures dans la solution saline de la cuvette, et malgré qu'il eût enregistré des centaines de contractions. Il y a toutefois ici bien des différences que l'on ne peut nullement attribuer à la préparation ou en général aux conditions externes, mais qui reposent sur l'existence de différences individuelles d'origine inconnue. Ces différences ont rapport à l'amplitude, la forme, la durée des contractions, ainsi qu'à la réceptivité et à la vitesse de transmission. C'est ce que divers auteurs ont déjà observé et décrit. M. F. S. Locke notamment [1]) a récemment rassemblé de nombreuses données à ce propos, que j'ai pu confirmer presque toutes. Toutefois je ne m'engagerai pas plus avant sur ce terrain, car ces questions n'intéressent qu'indirectement notre sujet. Il s'agissait simplement de constater ici, si dans des circonstances déterminées on peut démontrer qu'il y a transmission unilatérale ou tout au moins une différence dans la qualité du pouvoir de transmission, dépendant de la direction de propagation.

Déjà le muscle frais aurait permis d'attendre des différences pareilles, car on sait que l'extrémité pelvienne comme l'extrémité géniculaire du couturier diffèrent fréquemment au point de vue de la sensibilité et de la contractilité. Ces différences ne peuvent bien s'expliquer par la forme différente des deux extrémités et son influence sur la distribution des courants dans les diverses fibres.

Cependant on peut constater sans peine sur les muscles frais, bien préparés, que même les excitations efficaces les plus faibles peuvent se propager dans les deux sens et parcourir toute la longueur du muscle. Si l'on enregistre les contractions des deux extrémités, on observe ce qui suit.

Dans les cas les plus favorables, la contraction ne diminue pas sensiblement d'intensité ou d'amplitude pendant la trans-

---

[1]) F. S. Locke, Die Wirkung der physiologischen Kochsalzlösung auf quergestreifte Muskeln. *Pflüger's Archiv* Bd. 54, 1893, p. 501–524, Taf. V. Notiz über den Einfluss physiologischer Kochsalzlösung auf die electrische Erregbarkeit von Muskeln u. Nerven. *Centralbl. f. Physiol*, 2 juin 1894.

mission Pour établir ce point, il est nécessaire d'égaliser des deux côtés les conditions mécaniques (charge, moment d'inertie, longueur des bras de levier et amplification de ces bras, frottement, longueur de la portion écrivante du muscle). On constatera le plus aisément qu'il en est ainsi en mettant alternativement les deux extrémités musculaires en rapport avec chacun des deux leviers scripteurs. Si l'on a réussi, ce qui toutefois n'est pas à beaucoup près toujours possible, les deux leviers enregistrent à chaque excitation des contractions égales ou à peu près, et cela dans des limites d'intensité très variables. Mais souvent on observe déjà au premier abord une légère différence en faveur de l'excitation directe, qui pourrait parfaitement être la conséquence de la pression exercée sur la portion moyenne du muscle. Une différence de cette nature apparaît sans exception dans le cours de l'expérience, jusqu'à ce que finalement l'excitation d'un des bouts du muscle ne parvienne plus à faire contracter l'autre bout. Comme nous l'avons déjà dit, cet état peut se faire attendre souvent plus de 24 heures, et ne commence à se montrer qu'après l'affaiblissement déjà considérable des contractions provoquées par excitation directe.

Jamais je n'ai observé une augmentation de l'intensité de l'excitation pendant la propagation. L'apparence en peut naturellement être provoquée par l'inégalité des conditions mécaniques, dans lesquelles les deux extrémités musculaires enregistrent leurs contractions. Des expériences bien faites ont toujours confirmé la conclusion devenue très probable par les observations d'auteurs plus anciens, que dans le couturier fraîchement curarisé la contraction se propage, dans chaque fibre, sous la même forme et avec la même amplitude que l'on observe déjà à l'endroit de l'excitation directe. C'est à dire que, pour employer une expression déjà antérieurement proposée [1]), le coëfficient d'excitation, ou le rapport des in-

[1]) Beiträge sur allgem. Muskel- und Nervenphysiologie. *Pflüger's Archiv*, Bd. III, 1870, p. 322.

tensités de contraction dans deux sections transversales successives, dans le sens de la propagation, est égal à 1 dans le muscle frais, pour toutes les intensités d'excitation. Et ceci est vrai, comme le montrent mes expériences graphiques, en général de la propagation ascendante, dirigée du genou à l'extrémité pelvienne, comme de la descendante.

On ne pouvait, d'après ce résultat, attendre que *la vitesse* de la propagation fût normalement différente dans les deux sens. J'ai fait à ce sujet de nombreuses mesures, dont l'exécution minutieuse est rendue extrêmement commode par le pantocymographe. Je compte revenir sur ces mesures à une autre occasion. Elles ont eu en même temps pour objet de décider si l'intensité de l'excitation a quelque influence sur la vitesse de propagation. Je me contenterai de signaler ici que des différences quelque peu considérables (de 10 % p. ex.) ne s'observent pas entre la vitesse de la propagation ascendante et descendante, dans le même couturier frais. Les valeurs absolues de la vitesse de propagation s'élevaient, d'accord en ceci avec les données plus anciennes, le plus souvent à $1\frac{1}{2}$—3 mètres, à la température ordinaire du laboratoire. La vitesse était indépendante, dans des limites très larges, de l'intensité des excitations.

Si l'on abandonne le muscle à lui même dans les conditions qui viennent d'être énumérées, le pouvoir de transmission diminue peu à peu dans les deux sens jusqu' à disparition complète. La diminution se trahit d'une part par ce que le coefficient de transmission descend au dessous de l'unité, et que par conséquent le raccourcissement est de moins en moins fort dans le sens de la propagation. La contraction cesse donc à une distance d'autant plus faible du point de départ que le coefficient de transmission est devenu plus petit, et que l'excitation a été plus faible. On doit alors rapprocher de plus en plus le point excité de l'extrémité écrivante pour obtenir dans celle-ci une contraction encore sensible, l'intensité de l'excitation restant la même.

Ou bien il faut augmenter cette intensité, quand on ne déplace pas le lieu de l'excitation. Finalement le muscle ne réagit plus, en un point quelconque, qu'à l'excitation directe. A l'abaissement du coefficient de transmission répond en général une diminution de la vitesse, mais sans qu'il y ait en aucune manière simple proportionnalité. Bien plus, il se peut qu'au début la vitesse de propagation soit encore à peine diminuée, tandis que le coefficient de transmission est déjà considérablement diminué. Mais le contraire aussi s'observe. Cela ne peut surprendre, quand on songe à l'indépendance présentée par la contractilité et le pouvoir de transmission dans d'autres circonstances (influence de l'eau, de l'éther, de la chaleur etc.).

Or, on observe très fréquemment que la transmission ascendante et descendante ne diminuent et ne disparaissent pas simultanément. Et cela même alors que les conditions dans lesquelles se trouvent les deux moitiés musculaires sont évidemment et constamment les mêmes. Ce fut surtout la transmission ascendante qui diminua d'ordinaire plus lentement dans mes expériences. La différence se trahit par ce que, les deux bouts se contractant d'une manière relativement égale sous l'influence de l'excitation directe, le raccourcissement du bout inférieur, excité indirectement par propagation, diminue plus rapidement que celui du bout supérieur. Il arrive enfin un moment où il n'y a plus d'onde excitatrice du tout qui se propage du bout supérieur au bout inférieur, tandis que la transmission inverse a encore lieu, et que des contractions très énergiques peuvent même être encore provoquées dans l'extrémité supérieure. Ce stade toutefois est très court d'ordinaire, comme dans le cœur; souvent il ne dure que de une à quelques minutes. Il peut donc aisément échapper à l'observation, quand on n'excite pas d'une manière continue à des intervalles réguliers de 10—15 secondes p. ex., et alternativement en haut et en bas. Il se termine par ce que la transmission ascendante cesse aussi d'être sensible.

On provoque des différences plus considérables et surtout

de plus longue durée entre les propagations ascendante et descendante quand on fait agir sur les deux extrémités musculaires diverses influences telles p. ex. que les poisons ou des différences de température. C'est ainsi qu'en refroidissant l'extrémité inférieure, élevant en même temps la température de l'extrémité opposée, on parvient à supprimer la transmission ascendante alors que la descendante s'opère encore parfaitement; et j'ai pu conserver cet état de pouvoir conducteur irréciproque pendant une demi heure et davantage. C'est ainsi encore que l'empoisonnement par l'acétate de vératrine du bout inférieur du muscle annula la transmission ascendante bien avant celle en sens opposé. L'application de glace sur la portion moyenne du muscle rendit les différences souvent plus prononcées encore, et fit notamment apparaître beaucoup plus tôt les différences de vitesse de la transmission dans les deux sens. En effet, cette vitesse se modifie en général inégalement dans les deux sens, quand le coefficient de propagation change inégalement.

Je n'avais pas l'intention d'étudier ces phénomènes dans tous leurs détails, ni d'en chercher de plus près les causes; il me suffisait d'établir ce fait essentiel que dans certaines circonstances le pouvoir de transmission réciproque peut devenir irréciproque. Je me borne donc à figurer et à décrire quelques exemples d'expériences, capables d'illustrer les affirmations énoncées ci-dessus.

Description des expériences figurées Planche II.

L'organisation générale des expériences était telle qu'elle est décrite ci-dessus. L'excitation des deux extrémités musculaires se faisait au moyen de larges électrodes d'étain en feuilles, très rapprochées; l'intensité de la secousse d'induction d'ouverture était ultramaximale à partir du stade d'irréciprocité nette, maximale d'ordinaire avant ce stade. J'excitai régulièrement et alternativement, à des intervalles de 15—30

secondes, l'extrémité supérieure et l'extrémité inférieure du muscle. Les contractions furent enregistrées au moyen du myographe double, à une amplification de 12 ou 24 fois, sur le cylindre, tournant avec une vitesse constante (généralement d'environ 80 mm. par 1''), du pantocymographe. La colonne verticale gauche des deux couples de courbes appartenant à chacune des quatre figures de la planche II contient les expériences sur la transmission descendante (excitation directe à l'extrémité pelvienne). La colonne gauche renferme les expériences faites sur la transmission ascendante. Les myogrammes ainsi obtenus ne peuvent du reste être employés à la mesure rigoureuse de *la vitesse* de transmission, car le mouvement du cylindre est trop lent. Afin de ne pas embrouiller l'une dans l'autre les courbes des deux leviers, et pour rendre les résultats plus immédiatement frappants, les deux stylets enregistraient à faible distance l'un au-dessous de l'autre, mais ne se trouvaient pas, au repos, sur une même ligne verticale; il y avait une distance latérale de quelques millimètres. Cette distance devra donc, dans l'évaluation des différences de temps présentées par le début et la durée des deux contractions, toujours entrer en ligne de compte. Dans toutes ces expériences, la courbe supérieure (s) est enregistrée par l'extrémité géniculaire, l'inférieure (i) par l'extrémité pelvienne du muscle, et le stylet inférieur, appartenant à l'extrémité pelvienne, se trouvait au repos à droite du stylet supérieur. A cause de cette disposition, et de la différence des stades latents dans les cas d'excitation directe et indirecte, on remarquera aussitôt que les distances horizontales des deux courbes sont sensiblement plus petites dans toutes les expériences sur la propagation descendante (série gauche) que dans celles sur la propagation ascendante. Ceci démontre en même temps que l'extrémité musculaire, qui ne pouvait être excitée que par transmission, n'a nullement été directement excitée soit par des courants dérivés soit par des décharges unipolaires.

On observe de plus que dans les quatre figures, à mesure

que les expériences progressent, la distance horizontale des deux courbes de la série gauche devient de plus en plus petite, tandis qu'elle augmente dans la série droite. Ceci correspond à la diminution graduelle de la vitesse de transmission, et à l'augmentation de la différence des durées d'excitation latente, pour l'excitation directe et indirecte, augmentation provoquée par l'abaissement du coefficient de transmission. On trouve indiqué, en regard de chaque paire de courbes, le moment où elle a été enregistré. Dans les figs. 1 à 3 les expériences se suivent dans l'ordre descendant, dans la fig. 4 dans l'ordre opposé. H i, dans les tableaux, représente la hauteur d'élévation de l'extrémité inférieure (genou) à l'excitation directe, H i′ la même à l'excitation indirecte; H s et H s′ représentent les hauteurs d'élévation correspondantes pour l'extrémité supérieure du muscle; b est la distance des bobines.

Tableau I et Fig. 1, Pl. II.
Expérience du 22 mai 1895.

Grande Rana temporaria. Curarisée à 9h. Couturier droit fixé dans la cuvette à 10h 20′. Distance horizontale des deux pointes écrivantes au repos = 4,3 mm. Courant primaire de 3 grandes piles de Grove. A une distance des bobines de 3,5 cm., le maximum des hauteurs de contraction au moyen du courant d'induction d'ouverture se trouve atteint. Température 20° C.

Les extrémités supérieure et inférieure du muscle sont régulièrement excitées, à partir de 10h 32′, à des intervalles de 30″. Les contractions de l'extrémité géniculaire sont relativement plus fortes que celles de l'extrémité pelvienne, probablement à cause d'une longueur un peu plus grande de la portion écrivante. Les deux contractions sont un peu plus faibles, dès le début, d'environ $^1/_4$, à l'excitation indirecte qu'à l'excitation directe.

Tableau I.

Heure.	b cm.	Hs en mm.	Hi′ en mm.	Hi en mm.	Hs′ en mm.	
10h. 34′ 0″	2	21,0	25,5	—	—	
» » 30″	»	—	—	31,0	16,5	
» 37 0″	»	21,0	26,0	—	—	Fig. I a.
» » 30″	»	—	—	29,0	15,5	» » a′.
» 40′ 0″	»	21,0	25,5	—	—	A 10h 43′ on dépose sur la peau de chamois couvrant la portion moyenne du muscle un petit sac de caoutchouc rempli de glace à environ −2° C.
» » 30″	»	—	—	28,5	15,5	
» 45′ 0″	»	15,5	20,0	—	—	
» » 30″	»	—	—	24,5	12,0	
» 55′ 0″	»	8,0	10,0	—	—	Fig. I b.
» » 30″	1	—	—	17,5	10,0	» » b′.
11h. 0′ 0″	2	6,0	4,2	—	—	Fig. I c. Glace enlevée à 10h 59′
» » 30″	0	—	—	18,0	7,0	» » c′.
» 6′ 0″	1	4,2	0,0	—	—	» » d.
» » 30″	0	—	—	17,0	2,2	» » d′.
» 20′ 0″	»	7,0	0,0	—	—	Charge du levier de l'extrémité supérieure diminuée de 2 gr.
» » 30″	»	—	—	12,5	1,5	
» 22′ 0″	»	6,0	0,0	—	—	Temp 18° C dans les deux moitiés de la cuvette.
» » 30″	»	—	—	9,5	0,—	

L'expérience montre qu'il y a diminution plus rapide du pouvoir de transmission descendante. A partir de 11h 6′ environ, il n'y a plus moyen de provoquer une contraction de l'extrémité inférieure du muscle à partir de la supérieure, malgré que l'excitation directe donne toujours des contractions moitié aussi grandes qu'au début. L'extrémité supérieure au contraire peut être encore assez fortement excitée à 11h 20′. Ses contractions, provoquées indirectement par excitation de l'extrémité inférieure, sont encore environ moitié aussi fortes qu'à l'excitation maxima directe. Ce n'est qu'à 11h 22′ environ qu'elles cessent d'être sensibles.

Tableau II et Fig. II.
Expérience du 21 mai 1895.

Grande Rana temporaria. Curarisée à 2h. Couturier droit fixé dans la cuvette à 4h 10′ et relié aux deux leviers scrip-

teurs. Distance horizontale des deux pointes écrivantes, au repos, d'environ 3 mm. Intervalle des excitations d'environ 20″. — Température 18° à 19° C. — Tout le reste comme dans l'expérience précédente.

Tableau II.

Heure.	b en cm.	Hs en mm.	Hi′ en mm.	Hi en mm.	Hs′ en mm.	
4h 13′ 30″	5	20,0	16,0	—	—	Fig. II a.
〃 14′ 〃	〃	—	—	17,5	19,0	〃 〃 a′.
〃 16′ 〃	〃	24,0	19,5	—	—	à 4h 15′ une goutte d'acétate de vératrine à 0,5°/₀ est déposée dans la moitié de la cuvette qui contient l'extrémité géniculaire du muscle.
〃 17′ 〃	〃	—	—	18,0	19,2	
〃 23′ 〃	〃	25,5	16,5	—	—	Fig. II b.
〃 24′ 〃	〃	—	—	20,0	16,0	〃 〃 b′.
〃 26′ 〃	〃	14,5	14,0	—	—	4h 42′ Glace déposée sur la portion moyenne.
〃 27′ 〃	〃	—	—	18,5	14,0	
〃 28′ 〃	〃	14,0	13,5	—	—	
〃 29′ 20″	〃	—	—	14,5	13,5	
〃 30′ 〃	〃	—	—	12,5	14,0	Fig. II c′.
〃 31′ 〃	〃	10,0	6,0	—	—	〃 〃 c.
〃 36′ 〃	〃	8,5	4,0	—	—	
〃 37′ 〃	〃	—	—	13,0	10,0	
〃 40′ 〃	3	7,5	1,0	—	—	
〃 41′ 〃	〃	—	—	15,5	7,0	
〃 42′ 〃	〃	6,0	0	—	—	Fig. II d.
〃 43′ 〃	〃	—	—	15,0	4,0	〃 〃 d′.
〃 45′ 〃	0	5,5	0	—	—	
〃 46′ 〃	〃	—	—	8,5	0,2	
〃 47′ 〃	〃	5,0	0	—	—	
〃 48′ 〃	〃	—	—	6,5	0	
〃 51′ 〃	〃	4,5	0	—	—	
〃 52′ 〃	〃	—	—	5,0	0	

L'expérience conduit essentiellement au même résultat que la précédente : la transmission descendante cesse plus tôt que celle en sens opposé. Ce qui est frappant, c'est la diminution rapide du pouvoir de transmission après l'application de glace

sur la portion moyenne du muscle. Le stade d'irréciprocité évidente ne dure que d'environ 4h 41′ — 4h 47′.

Tableau III et Fig. III.

Expérience du 21 mai 1895.

Couturier gauche de la même grenouille. Fixé à 2 h 55′ dans la cuvette et relié au myographe double. Distance horizontale des pointes écrivantes, au repos, de 2,7 mm. — Intervalle des excitations de 15″ environ. Tout le reste comme dans l'expérience précédente.

Tableau III

Heure.	b en cm.	Hs en mm.	Hi′ en mm.	Hi en mm.	Hs′ en mm.	
3h 6′	3	23,0	18,5	—	—	A 3h19′, de la glace est déposée sur la portion moyenne du muscle.
„ 7′	„	—	—	24,0	19,5	
„ 22′	„	16,0	16,0	—	-	Fig. III a.
„ 23′	„	—	—	19,5	12,5	„ „ a′.
„ 24′	„	15,5	14,0	—	—	„ „ b.
„ 25′	„	—	—	17,5	11,5	„ „ b′.
„ 26′	„	15,0	11,5	—	—	„ „ c.
„ 27′	„	—	—	16,0	8,0	„ „ c′. A 3h29′, 1 cm³. de solution à 2⁰/₀ d'acétate de vératrine est déposé dans la moitié de la cuvette qui renferme l'extrémité géniculaire du muscle. On mélange bien au moyen d'une baguette de verre. Les contractions de l'extrémité inférieure prennent à la suite de cette opération, à l'excitation tant directe qu'indirecte, un caractère tétanique très prononcé.
„ 30′	„	14,5	20,5	—	—	Fig. III d.
„ 31′	„	—	—	28,0	7,5	„ „ d′.
„ 32′	„	12,5	24,0	—	—	„ „ e.

Heure.	b en cm.	Hs en mm.	Hi, en mm.	Hi en mm.	Hs, en mm.	
3h 33′	3	—	—	31,0	5,0	Fig III. e′.
„ 34′	„	11,5	13,5	—	—	„ „ f.
„ 35′	„	—	—	28,0	3,5	„ „ f′.
„ 36′	„	10,5	8,0	—	—	„ „ g
„ 37′	„	—	—	28,0	1,5	„ „ g′.
„ 38′	„	9,0	1,5	—	—	„ „ h.
„ 39′	„	—	—	24,5	0	„ „ h′.
„ 40′	„	7,0	0	—	—	„ „ i.
„ 41′	„	—	—	20,5	0	„ „ i′.
„ 42′	„	6,5	0	—	—	„ „ k.
„ 43′	„	—	—	20,0	0	„ „ k′.

Cette expérience semble instructive, en ce qu'elle montre comment l'excitation de l'extrémité inférieure, fortement vératrinisée, du muscle, malgré une action locale exceptionnellement intense, ne peut plus provoquer que des contractions faibles de l'extrémité inférieure, qui elles-mêmes ne tardent pas à cesser Cependant l'irritabilité directe et la contractilité de l'extrémité inférieure sont bien conservées. L'expérience montre encore comment inversement l'excitation à l'extrémité pelvienne, bien que donnant une action locale bien plus faible, peut cependant provoquer par transmission dans l'extrémité inférieure des contractions tétaniques puissantes. Et cela à une époque (3h 35′) où la propagation ascendante de l'extrémité vératrinisée au bout non empoisonné est à peine encore possible.

Tableau IV et Fig. IV.

Expérience du 18 mai 1895.

Grande Rana esculenta. Paralysée depuis 24 heures par le curare; conservée sous une grande cloche de verre dans une atmosphère humide. Couturier droit préparé à 9h 45′. Longueur de l'extrémité géniculaire écrivante d'environ 10 mm. Extrémité pelvienne longue d'environ 5 mm., ce qui explique la hauteur d'élévation relativement plus grande de l'extrémité inférieure. — Distance horizontale, au repos, des pointes écrivantes, de 2,7 mm. — Température initiale 18° C. — Reste du dispositif comme dans les autres expériences.

Tableau IV.

Heure.	b en cm.	Hs en mm.	Hi′ en mm.	Hi en mm.	Hs′ en mm.	
10h 15′ 0″	7	20,5	43,0	—	—	A 10h 14′ on excite au moyen de courants d'intensité diverse, afin de trouver l'intensité maxima, qui se montre correspondre à une distance des bobines d'environ 7 cm.
〃 〃 30″	〃	—	—	56,0	15,0	
〃 16′ 0″	〃	20,0	42,0	—	—	De 10h 17′ à 30′ on essaie l'action d'excitations submaximales d'intensité diverse Transmission toujours réciproque.
〃 16′ 30″	7	—	—	56,0	14,5	10h 30′ Moitié inférieure de la cuvette remplie de NaCl 0,6 °/₀ à 3° C. environ; moitié supérieure remplie de Na Cl 0,6 °/₀ à 35° C.
〃 32′ 0″	〃	6,0	16,0	—	—	Fig. IVa.
〃 〃 30″	6	—	—	52,0	10,5	〃 〃 a′. De 10h 35′ à 40′, excitation à l'aide de courants d'intensité submaximale diverse; transmission réciproque dans tous les cas.
〃 55′ 0″	4	7,5	16,5	—	—	Fig. IVb.
〃 〃 30″	〃	—	—	23,5	5,0	» 〃 b′. Moitié inférieure de la cuvette remplie à nouveau de NaCl 0,6 °/₀ de 0° C.
11h 11′ 0″	3	4,5	9,5	—	—	Fig. IVc.
〃 〃 30″	〃	—	—	31,0	0,3	〃 〃 c′. Température du liquide à l'extremité géniculaire de 7°, à l'extrémité pelvienne de 18°.
〃 36′ 0″	〃	3,5	4,5	—	—	Fig. 4d. De 11h 40′ à 50′ on essaie l'action de divers courants d'intensité submaximale, et de déplacements des électrodes. La transmission descendante est seule encore sensible.
〃 〃 30″	〃	—	—	23,0	0	Fig. IVd′.
〃 53′ 0″	0	3,0	4,0	—	—	〃 〃 e.
〃 〃 30″	〃	—	—	23,0	0	〃 〃 e′.
〃 55′ 0″	〃	2,0	2,5	—	—	
» 56′ 〃	〃	—	—	26,0	0	Température à l'extrémité géniculaire de 8°, à l'extrémité pelvienne de 14,5° C.
12h 0′ 〃	〃	1,8	1,5	—	—	
〃 〃 30″	〃	—	—	19,0	0	
〃 2′ 0″	〃	1,0	1,0	—	—	
〃 〃 30″	〃	—	—	16,0	0	Température supérieurement de 9°, inférieurement de 14°.

Dans cette expérience où la température des deux extrémités musculaires est différente, la transmission descendante se maintient bien plus longtemps que l'autre. A partir de 11h 12′ environ, la transmission ascendante cesse d'être sensible, tandis que la descendante est encore très nette à la fin de l'expérience (12h 3′), malgré que la contractilité du bout opposé soit fort affaiblie. Il semble donc que, dans les mêmes conditions, l'excitation se propage plus facilement d'une portion chaude à une portion froide du même muscle qu'en sens inverse. Cette conclusion est peut-être d'autant plus fondée que, si les deux moitiés musculaires ont une température égale, la transmission descendante cesse en général plus tôt d'être sensible que l'ascendante. Le phénomène serait donc d'accord avec la règle que l'excitation se propage d'habitude plus facilement des éléments rapidement mobiles aux éléments plus lents qu'en sens inverse, plus facilement p. ex. des nerfs moteurs aux muscles et des nerfs sensitifs aux cellules ganglionnaires motrices que dans la direction opposée.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

DE L'INFLUENCE DE LA SYSTOLE SUR LA TRANSMISSION MOTRICE DANS LE VENTRICULE DU CŒUR, AVEC QUELQUES OBSERVATIONS SUR LA THÉORIE DES TROUBLES ALLORHYTHMIQUES DE CET ORGANE

PAR

Th. W. ENGELMANN.

Dans les circonstances normales, les ventricules du cœur se contractent, à chaque systole, à peu près au même moment et avec une égale énergie en tous les points. Cela tient à ce que l'excitation, venant à intervalles réguliers des oreillettes, se propage avec une grande rapidité et sans s'affaiblir à travers toute la masse musculaire des ventricules. Sous l'effet de certaines anomalies, — troubles mécaniques du courant sanguin dans le cœur, forte dyspnée, influence de poisons, etc. — les contractions peuvent devenir inégalement fortes. Le cœur, soit en tous ses points soit en quelques-uns seulement, se contracte avec une énergie moindre ou ne bat plus du tout. Le pouls présente dans ces conditions les phénomènes dits de l'allorhythmie ou de l'arhythmie, dont on a distingué des formes nombreuses sous les noms de pouls alternant, intermittent, myure, bigéminé, etc.

Spécialement intéressantes à un point de vue théorique sont les anomalies qui font que diverses parties de la masse musculaire du ventricule, qui d'habitude travaillent de concert, se mettent à fonctionner d'une manière plus ou moins indépendante. Telle est l'hémisystolie, par exemple, dans laquelle se contractent alternativement: d'abord les deux ventricules ensemble, puis un seul; ou tout au moins dans laquelle un

des ventricules — le plus souvent le gauche — se contracte alternativement plus et moins fort. Primitivement déduits d'observations cliniques par Skoda, puis artificiellement provoqués chez le lapin et décrits de plus près par Panum, van Bezold, et d'autres, ces phénomènes d' „incongruence" de l'activité cardiaque furent au début souvent mis en doute ou même déclarés impossibles. Mais plus tard, de nombreux pathologistes et physiologistes (Samuelson, S. Mayer, Zwaardemaker, Malbranc, Lukjanow, et d'autres) ont pu les constater. C'est surtout M. Ph. Knoll[1]) qui en a fait récemment une étude approfondie. On n'a pas donné jusqu'ici d'explication satisfaisante de ces phénomènes. Mais ils semblent d'autre part fournir un argument de poids contre la théorie par moi défendue, suivant laquelle la contraction normale et générale du cœur est due à la propagation directe des excitations motrices d'une cellule musculaire à l'autre. Comme en effet la masse musculaire des deux ventricules forme un tout unique, que les cellules musculaires des deux loges sont organiquement reliées entre elles en des points innombrables, tout à fait comme dans la paroi d'un seul et même ventricule, il paraît n'y avoir aucune raison pour laquelle l'onde de contraction ne se propagerait pas avec la même facilité d'un ventricule à l'autre que de cellule à cellule dans la paroi de la même division cardiaque.

J'ai, dans un précédent article[2]), appelé l'attention sur un fait jusqu'ici inconnu grâce auquel une explication devient possible, même dans l'hypothèse d'une transmission purement musculaire, des phénomènes d'hémisystolie, d'incongruence ou

---

[1]) Ph. Knoll, Ueber Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften. *Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. der Wiss.* Wien, math.-naturw. Klasse. Bd. XCIX, abth. III 1890, p. 32. — Graphische Versuche an den vier Abtheilungen des Säugethierherzens. *Ibid.* Bd. CIII. 1894 p. 298.

[2]) Sur la transmission réciproque et irréciproque des excitations, dans le cœur en particulier. *Arch. Néerl.* T. XXX p. 165.

d'allorhythmie. J'ai montré comment, dans des circonstances anormales [1]), il y a moyen de changer le pouvoir de transmission réciproque en irréciproque. Je me propose, dans les pages suivantes, de parler d'un nouveau facteur, non encore mentionné jusqu'à présent, et qui peut donner lieu à des phénomènes d'hémisystolie. C'est l'influence des contractions sur le pouvoir de transmission de la substance musculaire cardiaque.

Des études antérieures [2]) ont montré que dans les muscles lisses (uretère, intestin), la contraction elle même supprime passagèrement le pouvoir de transmission, lequel ne se rétablit que peu à peu. Il n'y a pas simplement diminution de la vitesse de propagation, mais de plus le coefficient de transmission devient plus petit, c'est-à-dire que les contractions deviennent plus faibles à mesure que l'onde avance le long du muscle. Arrivée à une distance plus ou moins grande de son point de départ, cette onde cesse complètement. J'ai pu faire voir que chez les muscles striés ordinaires aussi ainsi que chez les nerfs [3]), dans des expériences avec excitations électriques se succédant rapidement, une nouvelle onde excitatrice ne peut partir du point directement excité qu'après une certaine période de repos. La durée de cette période est généralement bien plus courte pour les muscles ordinaires que pour les muscles lisses, pour les nerfs à leur tour bien plus courte que pour les fibres musculaires striées. Ces faits donnaient en même temps l'explication de la contraction dite de début. Il se montra en règle générale que le muscle ne peut être excité par transmission à partir d'un autre muscle ou d'un nerf, et de même le nerf à partir d'un autre nerf,

---

[1]) Expériences sur la propagation irréciproque des excitations dans les fibres musculaires. *Ibid.* p. 166.

[2]) *Onderz. physiol. laborat. Utrecht.*, 2e reeks, II, 1870, pp. 386 ssv. — *Ibid.* 3e reeks, I, 1871, pp. 46 ssv.

[3]) *Ibid*, 3e reeks, I, pp. 108 ssv.

qu'à des intervalles pêriodiques. La transmission des excitations des oreillettes aux ventricules également, ainsi que celle en sens inverse, est rendue plus difficile, à ce que j'ai pu faire voir [1]), par la contraction L'intervalle $A_s — V_s$ entre les systoles auriculaire et ventriculaire augmente à mesure que l'intervalle des excitations diminue, jusqu'à ce qu'au dessous d'une certaine limite de durée de la pause qui succède à une excitation efficace, la deuxième contraction ne puisse plus du tout se communiquer à l'autre division du cœur. Ce n'est que la deuxième ou la troisième, ou même une excitation encore plus tardive qui trouve le pouvoir de transmission suffisamment rétabli pour arriver à franchir la limite atrio-ventriculaire. Ceci suffit à expliquer les troubles qui s'observent régulièrement chez le cœur en train de mourir, et qui consistent en ce que chaque A_s n'est pas suivie d'une V_s, mais seulement de deux ou de trois l'une, etc. (loi des périodes multiples).

Exactement la même chose est vraie, d'après des expériences que j'ai instituées dans le cours des dernières années sur le cœur de la grenouille, de la transmission motrice dans la substance musculaire de la paroi du ventricule Les expériences ont été disposées comme suit.

La pointe du cœur d'une grosse grenouille, séparée d'un coup de ciseaux à 1 mm. environ au-dessous de la limite des oreillettes, est divisée dans sa longueur de manière que les deux moitiés ne soient plus adhérentes entre elles qu'à la pointe ou à la base par un pont musculaire d'environ 2 mm. carrés d'épaisseur. L'extrémité libre des deux moitiés, ou d'une moitié seulement dans beaucoup d'expériences, est suspendue à un léger levier de la manière que j'ai décrite jadis. Ce levier amplifie 8 fois ou davantage les contractions, et les enregistre sur le cylindre du pantocymographe, tournant avec une rapidité d'environ 30—40 mm. Le pont musculaire reli-

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. XXIX, 1895, pp. 295 ssv.

ant les deux moitiés est maintenu et légèrement pressé contre une plaque de liége fixe par un épais fil de coton, imbibé de sang de grenouille. Les contractions de chaque moitié individuellement ne peuvent ainsi agir directement sur le levier de l'autre, mais l'onde excitatrice peut cependant se propager à travers le pont. Un diapason de 10 à 25 oscillations par seconde enregistre le temps, un électro-aimant le moment de l'excitation. Le polyrhéotome rhythmique [1]) fournit l'excitation à des intervalles constants ou que l'on peut faire varier à volonté; dans le premier cas, on fait bien de le fixer à l'axe du cylindre du pantocymographe [2]). Les excitations sont fournies par des courants d'induction d'ouverture ou de fermeture, les uns ou les autres étant interceptés par le polyrhéotome; ou bien par le courant induit dans la spirale secondaire par la fermeture, de durée extrêmement courte, du courant primaire. C'est dans l'un et l'autre cas une excitation électrique infiniment courte en comparaison des temps qu'il s'agit de mesurer. A chacune des deux moitiés du ventricule fut appliquée une couple d'électrodes (le plus souvent en forme de pinceau), le plus loin possible du pont de communication et avec 1 mm. seulement de distance interpolaire. L'excitation unipolaire fut également employée. Dans ce cas, à chaque moitié du cœur fut appliquée une électrode aigue, agissant comme cathode, tandis que l'électrode positive était représentée par une aiguille, traversant une couche d'un corps humide (papier à filtrer ou peau de chamois imbibés de sang ou de solution physiologique de sel marin), sur laquelle reposait la préparation par une surface relativement large. Tout autour de la préparation fut édifié au moyen d'ouate humide, sur la plaque de liége, un cylindre creux ouvert, dans l'intérieur duquel le cœur resta généralement excitable durant plusieurs heures.

---

[1]) *Arch. Néerl.* T. XXVI. 1893. p. 436.

[2]) *Pflüger's Archiv.*, Bd. 60, 1895. p. 28.

Voici quels sont les résultats principaux de ces recherches.

D'accord avec toutes les mesures sur la transmission des excitations dans le muscle ventriculaire, les miennes propres comme celles d'autres physiologistes [1]), je constatai d'abord que la moitié ventriculaire indirectement excitée se contracte toujours sensiblement plus tard que la moitié directement excitée. Et d'autant plus tard en général que l'on a excité la dernière à plus grande distance de la première [2]). Immédiatement après la préparation, et souvent même encore un

---

[1]) Les assertions contraires de MM. Pagliani et Kaiser reposent sur des apparences trompeuses et ne peuvent donc être opposées à des mesures exactes. D'autant moins que, d'après les auteurs eux-mêmes, elles ne se vérifient pas toujours (Voir K. Kaiser, *Zeitschr. f. Biol.*, Bd. XXXII, N. F. XIV, 1895, p. 13 du tiré à part).

[2]) C'est donc la même règle que pour l'excitation indirecte du ventricule à partir des oreillettes. M. Kaiser (*l.c.* p. 4) n'a pu confirmer cette règle d'une manière générale. Il croit erroné de déduire comme je le fais la vitesse de propagation des différences des périodes d'excitation latente; car, d'après lui, ces périodes sont déterminées bien plus franchement par l'irritabilité différente et variable des points excités que par leur distance au ventricule. Abstraction faite de ce que cette assertion, si généralement formulée, a déjà été réfutée par mes mesures antérieures, et qu'elle est tout au plus exacte dans le seul cas où le pouvoir de transmission des oreillettes est encore très considérable, M. Kaiser confond ici l'onde d'excitation avec l'onde de contraction. Le processus d'excitation, dont la vitesse de propagation a été mesurée dans mes expériences (et qui est reconnaissable, non à la contraction, mais à l'oscillation électrique), n'a pas de stade latent mesurable. Tout au moins la durée de ce stade disparaît-elle à côté du stade d'énergie mécanique latente, et peut-elle être complètement négligée dans nos expériences. Et l'on ne peut admettre qu'il y ait des différences dans le stade d'énergie latente du muscle ventriculaire pour l'excitation physiologique venant de l'oreillette, suivant que cette excitation part d'un point plus ou moins éloigné. En effet, la région musculaire réagissante (V) a toujours été la même, et s'est trouvée dans les deux cas dans les mêmes conditions. De plus, ce n'est pas seulement le processus de contraction qui, comme je l'ai montré antérieurement, est toujours maximal et dépend, non de l'intensité de l'excitation, mais uniquement de l'état actuel du point musculaire excité. La même chose

peu plus tard, grâce aux injures mécaniques subies par le ventricule lors de l'excision, fixation et suspension, le pouvoir de transmission du pont musculaire est le plus souvent nettement inférieur à ce qu'il est plus tard. C'est ce que j'ai déjà montré antérieurement [1]), et ce que d'autres auteurs (M. Gaskell, p. ex.) ont également vu depuis. Il peut se faire que, malgré repos préliminaire, l'excitation ne puisse passer le pont dans le cours de la première minute ou d'une période encore plus longue. Mais ceci n'arrive cependant, si la préparation a été prudente et si le cœur est bien nourri, que lorsque le pont se trouve être particulièrement étroit. Il se peut alors évidemment que l'on voie la moitié indirectement excitée se contracter après un stade latent de plus courte durée quand on excite à certaine distance du pont après avoir commencé par exciter dans son voisinage. Mais si ensuite on excite de nouveau plus près du pont, et que les excitations continuent à se succéder à intervalles égaux, longs de 10 secondes au moins, on observe des durées de latence d'autant moindres que les électrodes sont plus rapprochées du pont. Il faut évidemment que la densité du courant excitateur, surtout au pôle négatif, soit dans tous les cas aussi égale que possible. Il vaut mieux qu'elle soit le plus petite possible, et il ne faut à aucune condition qu'il y ait excitation

---

est vraie encore du processus d'excitation physiologique dans le ventricule, qui se trahit par le courant d'action. Pareilles différences d'ailleurs ne suffiraient pas à expliquer mes résultats, très constants dans chaque série d'expériences. Les variations fortes et tout à fait irrégulières des durées de latence, qui s'observent dans les trois expériences communiquées par M. Kaiser, dans des conditions données comme constantes (même point d'excitation, égalité de l'intensité de courant, du repos, etc.), démontrent que des perturbations grossières ont agi. Peut-être les électrodes se sont-elles déplacées, ou les excitations ou l'excitabilité ont-elles varié. Le procédé employé par M. Kaiser, consistant à percer la limite atrio-ventriculaire au moyen d'une aiguille, a dû nécessairement y donner lieu.

[1]) *Pflüger's Archiv.*, Bd. XI, 1875, p. 478.

directe de l'autre moitié cardiaque par des courants dérivés. Si l'on observe ces diverses règles, la grandeur absolue des durées de latence dépasse, pour l'excitation indirecte, toujours sensiblement celle pour l'excitation par des courants tout juste efficaces. Et il en est même ainsi alors qu'on n'excite qu'à 1 mm. en deçà du pont. Les différences peuvent, à un stade plus avancé de la mort lente, s'élever à plusieurs dixièmes de secondes. Quand après la préparation le pouvoir de transmission s'est complètement rétabli et que le cœur est d'ailleurs bien frais, les différences de durée du stade latent s'élèvent le plus souvent, pour les excitations directe et indirecte, et avec une distance des électrodes au pont de 4—5 mm., à moins de 0,1″; parfois même ces différences sont inférieures à 0,05″. Cela équivaut à une vitesse de propagation moyenne de 50—100 mm. et davantage. L'excitation directe ne pourra que difficilement se borner exactement au point de contact de l'électrode excitatrice, mais aura facilement lieu aussi sur une petite étendue extrapolaire. De plus, la longueur des voies conductrices, par suite de l'étirement que leur fait subir le poids du levier écrivant, sera probablement un peu supérieure d'ordinaire à ce qu'elle est normalement Il faut donc que les valeurs données pour la vitesse de transmission soient un peu trop fortes. Mais il n'est pas douteux d'autre part qu'elles sont cependant inférieures encore à ce qu'elles sont dans le cœur normal et parcouru par un courant sanguin. Chez la grenouille, cette valeur normale peut être probablement évaluée, dans le cas le plus favorable, à plusieurs centaines de millimètres; chez les animaux à sang chaud, elle sera encore plus forte.

Dans le cours d'une expérience de durée un peu longue, la vitesse de transmission finit régulièrement par diminuer beaucoup; beaucoup plus que le stade d'excition latente directe, lequel, comme je l'ai dit déjà plus haut, peut même devenir en même temps un peu plus court. Même quand la vitesse de transmission était descendue à quelques (5—10) mm. par seconde, il pouvait y avoir excitation indirecte. Si la contractilité

ne diminuait elle même pas si fort, de manière que la détermination exacte du début des contractions finit par devenir presque impossible, on pourrait constater des valeurs encore bien plus basses, au moyen de la méthode graphique. Ces valeurs se rapprocheraient très probablement des valeurs moyennes normales trouvées pour la transmission des oreillettes au ventricule. Dans tous les cas les valeurs les plus faibles, certaines, trouvées pour la vitesse de propagation dans la substance musculaire du ventricule, ne sont pas sensiblement inférieures aux valeurs normales trouvées pour la propagation de l'excitation de l'oreillette au ventricule ou en sens inverse. Au contraire, elles sont des centaines, même des milliers de fois plus petites, ou plus petites encore, que celles trouvées dans les mêmes conditions pour la vitesse de propagation dans divers nerfs de grenouille.

Mais ce qui à présent nous intéresse le plus c'est l'influence qu'exerce l'onde de contraction sur le pouvoir de transmission. Je pourrais me borner à dire que dans ce domaine encore les mêmes règles sont applicables que j'ai données dans mon mémoire sur la transmission des impulsions motrices dans le cœur, à propos de l'influence, dans la propagation des excitations de A à V, de l'intervalle des excitations, et du nombre des excitations efficaces précédentes sur la durée de l'intervalle $A_s - V_s$. Il n'y a qu'une simple différence *quantitative*, en ce sens que dans ces derniers cas l'influence nuisible de l'onde de contraction sur le pouvoir conducteur se révèle par des effets absolument, et non relativement plus intenses et de plus longue durée. Ils sont donc plus frappants et plus aisément mesurables. Cependant il s'agit d'une part comme de l'autre de valeurs de même ordre, et on n'éprouve aucune difficulté à démontrer la transmission dans l'intérieur du ventricule, comme il résulte des courbes et des données numériques qui vont suivre. Les expériences sont même à un certain point de vue réellement plus faciles que celles sur la transmission des excitations de A à V. En effet,

on n'est pas gêné par des contractions spontanées, quand le ventricule est excisé assez bas en dessous de la limite *A V*, et qu'il n'y a pas de restes de la musculature de la base ou du bulbe artériel entrant, sous l'effet d'une forte secousse électrique par exemple, passagèrement en excitation périodique, qui se communique à la préparation tout entière.

Quand la position des électrodes est constante, ainsi que l'intensité des excitations, l'influence des contractions se révèle comme suit dans les modifications de durée du stade latent (λ') pour l'excitation indirecte.

Immédiatement après chaque systole, l'excitation indirecte est absolument impossible, et la durée de latence λ' est donc $= \infty$. Aussitôt qu'elle redevient possible, λ' est d'abord un maximum, mais diminue, très rapidement au début, puis lentement. Au bout d'un petit nombre de secondes, dans une préparation fraîche (souvent après 2″ seulement), mais dans des préparations plus avancées souvent après un intervalle de 10 secondes et davantage, λ' atteint un minimum. Ce minimum persiste alors même que la pause se prolonge, même pendant des minutes, sans subir des variations bien considérables. Et cependant la contractilité diminue en même temps (Bowditch), et la durée du stade latent (λ) pour l'excitation *directe* augmente. Mais si après la dernière excitation efficace on prolonge l'intervalle de repos de telle manière (jusque ½ heure p. ex.) que la préparation puisse s'épuiser sensiblement davantage, λ' augmente de nouveau à la première excitation qui suit. Cet accroissement ne repose pas toujours sur un accroissement parallèle du stade latent pour l'excitation directe, car la différence $\lambda' - \lambda$ peut également croître.

Si après une pause assez longue, on fait agir *une longue série d'excitations égales, à des intervalles constants* d'environ 2—3 secondes, sur une préparation encore passablement fraîche, λ' augmente en général, à chaque excitation, à partir du minimum initial. Bientôt se trouve atteint un maximum, d'autant plus rapproché du minimum que les intervalles entre les excitations

successives sont plus longs (Pl. III, figs. 2, 4, 5). Si l'on fait les intervalles encore inférieurs à 2—3 secondes (souvent, dans les préparations fraîches et robustes, il faut descendre au-dessous de 1,5 seconde), λ' croît jusqu'à atteindre une valeur qui peut dépasser de plus du triple le minimum initial. Puis, brusquement, une contraction fait défaut, et c'est seulement l'excitation suivante qui provoque de nouveau une onde, capable de se propager jusqu'à l'autre moitié du ventricule. Aussi, et à cause de la durée double du repos précédent, trouve-t-on pour λ une valeur bien plus petite (figs. 1, 3, 6), qui, l'excitation continuant, s'accroît comme précédemment à intervalles égaux jusqu'à ce qu'une nouvelle onde fasse défaut, etc. Ce jeu peut être amené à se répéter souvent.

Si en même temps on mesure, dans l'autre moitié du ventricule directement excitée ou, dans les mêmes circonstances, dans la même moitié les variations du stade latent, pour l'excitation directe, qui dépendent de la durée de la pause et du nombre des excitations, on trouve que ce stade se modifie peu en général, et le plus souvent en sens opposé. En effet, comme je l'ai déjà signalé antérieurement, sa valeur commence par être, après un long repos, un maximum, et diminue quand on prolonge les excitations à des intervalles suffisamment courts (voir Pl. III, figs. 5 et 6). Les différences de λ ainsi provoquées peuvent s'élever à 0,05″ et davantage. C'est à elles qu'il faut attribuer le fait que parfois, quand la durée des intervalles constants d'excitation n'est pas trop courte, λ' commence par diminuer encore un peu après la première excitation, pour ne croître nettement qu'après la deuxième, la troisième ou la quatrième contraction.

La valeur $\lambda'—\lambda$ croît cependant aussitôt, dans les conditions précédentes, à la suite de la première excitation efficace. Et comme le montrent les tableaux donnés en appendice, ainsi que les figs 5 et 6 et la fig. 1, l'accroissement de cette valeur peut la porter au triple, au quadruple, ou à plus encore. Or, la vitesse de transmission peut être considérée

comme inversement proportionnelle à la différence $\lambda' - \lambda$; mes expériences ont donc irréfutablement démontré une diminution correspondante du pouvoir de transmission à la suite de la contraction.

Le pouvoir de transmission des oreillettes, du sinus et des grosses veines est aussi passagèrement aboli par l'onde de contraction et ne revient que peu à peu à sa hauteur normale, quoique en général plus vite que les muscles ventriculaires.

L'application de ces résultats à l'*explication de troubles allorhythmiques du mouvement cardiaque*, tels que l'hémisystolie, s'impose à présent d'elle-même. Des troubles pareils seront provoqués quand le pouvoir de transmission ne se rétablit pas avec la même vitesse et dans la même intégrité, après la contraction, dans toutes les parties de la masse musculaire cardiaque. Et il n'y a pas de doute que de telles différences s'établissent, nettement marquées, dans des circonstances anormales. Elles devraient même se développer si, ce qui n'est pas le cas, les fibres musculaires de toutes les divisions du cœur possédaient dès l'abord, et normalement, absolument les mêmes propriétés physiologiques. En effet, les conditions mécaniques et chimiques dans lesquelles se trouvent les diverses divisions et parties de la substance musculaire cardiaque, quand on observe l'hémisystolie, ne sont nullement identiques. Cela résulte déjà immédiatement des caractères différents de l'irritabilité et de la contractilité présentés, dans des circonstances égales, par les diverses divisions du cœur, différences que connaissent déjà depuis longtemps les médecins et les physiologistes.

Le pouvoir de transmission, nos expériences le démontrent, est un réactif extrêmement sensible pour des troubles pareils des propriétés physiologiques du cœur. En effet, il se modifie déjà dans des conditions peu différentes (mort un peu plus ou moins avancée p. ex.), sous l'influence de la contraction, à des degrés très divers et avec une rapidité très variable. Si donc après une excitation motrice efficace une deuxième excitation

vient frapper le cœur au moment où le pouvoir de transmission est rétabli par exemple dans le ventricule droit ou la moitié droite, mais non ou incomplètement à gauche, il n'y aura que contraction partielle de la musculature ventriculaire. La systole se localisera complètement ou essentiellement dans la moitié droite. Ce n'est que lors d'une excitation plus tardive encore que le pouvoir de transmission sera si bien rétabli à gauche que toutes les fibres puissent ici reprendre part à la systole.

Voilà comment on peut expliquer des phénomènes tels que le pouls alternant, et ceci aussi dans les cas où la durée des périodes cardiaques est constante. On peut s'attendre à ce qu'alors le prolongement des repos du cœur fera disparaître l'hémisystolie. C'est ce que j'ai en effet constaté à plusieurs reprises. Je vis, chez le cœur de grenouille battant spontanément, apparaître d'ordinaire le pouls alternant quand la fréquence était relativement forte, c'est-à-dire eu égard aux circonstances (température, état de nutrition, stade de la mort lente, etc.). A mesure que la fréquence diminuait d'elle même, la différence d'intensité des deux systoles diminuait aussi peu à peu, surtout par ce que la systole la plus faible prenait peu à peu l'amplitude de l'autre. On trouve figuré fig. 1a, b, c, Pl. IV, un exemple de cette nature. Dans la fig 1a le rapport des hauteurs d'ascension des deux systoles alternantes, dans une période de durée très constante de 1,80″, est comme 23,7 : 16,7 = 1 : 0,70; dans la fig. 1 b, 5 minutes plus tard, pour une durée de 2,06″, ce rapport est comme 22 : 19,5 = 1 : 0,88; dans la fig. 1 c, 5 minutes plus tard encore, pour une durée de 2,20″, il est comme 19,5 : 19,5 = 1 : 1.

Quand par excitation du pneumogastrique les périodes cardiaques sont brusquement allongées, la différence d'intensité des contractions disparaît aussi brusquement. Déja M. Knoll (l. c 1890, p. 40, Pl. II, fig. 5, Pl. IV, fig. 8) vit chez le lapin, après excitation du pneumogastrique, d'abord les pauses s'allonger et l'hémisystolie disparaître; puis, la fréquence du pouls étant de nouveau augmentée, le pouls alternant reparaître.

L'inégalité peut être quelquefois aussi supprimée par l'augmentation de fréquence du pouls; c'est alors la systole la plus forte qui s'affaiblit rapidement.

Je ne suis nullement d'avis que l'hémisystolie et les phénomènes alliés reposent toujours sur des différences locales du pouvoir de transmission de la paroi musculaire cardiaque. Même si la propagation normale s'opérait partout uniformément, il y a encore d'autres facteurs capables de provoquer ces états d'allorhythmie. Ici se placent en premier lieu *des différences locales de la contractilité.* Dans les conditions anormales où il y a hémisystolie, etc., il doit naître des différences locales du pouvoir de contraction La contractilité et le pouvoir de transmission sont il est vrai des propriétés différentes, indépendantes dans de larges limites l'une de l'autre au point de vue de leur variabilité. Il en est de même d'ailleurs du pouvoir conducteur et de l'„irritabilité" des nerfs. Cela résulte déjà de la simple considération que la conductibilité doit être aussi une fonction de la *distance*, et non seulement de l'*état* des particules excitables. C'est du reste ce que démontrent directement des faits généralement connus. Mais il n'y a pas de doute que la contractilité des fibres musculaires cardiaques, tout comme leur pouvoir de transmission, est passagèrement affaibli par la contraction. Il est vrai que le stade réfractaire, et le fait qu'une „systole extraordinaire" intercalée est en général d'autant plus faible qu'elle succède plus immédiatement à une contraction précédente, pourraient également s'expliquer si seul le pouvoir conducteur des fibres musculaires était affaibli. Cependant, la simple inspection du cœur montre que dans beaucoup de cas la paroi musculaire tout entière prend une part active à la systole de plus faible intensité. Et l'on ne peut expliquer sûrement que par les variations de la contractilité l'accroissement saccadé de la contraction, lors d'excitation périodique après un repos prolongé (Bowditch). Mes expériences, décrites brièvement plus haut, en détail dans

la suite, montrent que la vitesse de propagation, après un long intervalle de repos, à une époque où la contractilité est donc fortement affaiblie, est au contraire un maximum et diminue graduellement à chaque accroissement saccadé de la contraction.

Si après une systole générale la contractilité se rétablit plus vite dans l'un des ventricules ou l'une des moitiés ventriculaires que dans l'autre, une deuxième excitation, succédant rapidement à la première, pourra amener la première moitié à se contracter mais non la seconde. Et il en sera même ainsi quand le processus d'*excitation* se propage à travers la deuxième moitié. La durée des intervalles entre les diverses excitations pourra donc également donner lieu à allorhythmie par suite d'une influence locale différente de la contraction sur la *contractilité*. Déjà des différences très faibles dans la durée des intervalles peuvent notablement influer, tant sur l'intensité de la contraction que sur le pouvoir de transmission. De plus, les différences dans l'effet de la contraction sur la contractilité, qui elles mêmes dépendent de différences locales dans l'état des fibres musculaires, peuvent sans le moindre doute varier beaucoup en intensité et en durée. Il faut donc qu'il puisse surgir également de cette manière des phénomènes divers d'incongruence et d'allorhythmie.

Un autre facteur de grande importance, ce sont *les différences locales dans l'activité des fibres nerveuses intracardiaques inotropes* [1])

---

[1]) Il est à recommander de distinguer par des noms spéciaux, d'une part les fibres nerveuses cardiaques qui influent directement sur l'amplitude et la force de la contraction (Nuel, Coats, Fr. Franck), et celles qui influent directement sur le pouvoir conducteur de la substance musculaire du cœur (W. H. Gaskell); d'autre part, les fibres nerveuses cardiaques qui modifient directement la durée des périodes d'excitation, la fréquence des excitations automatiques primaires (Ed. Weber, A. von Bezold). Je propose d'appeler les premières *inotropes*, les deuxièmes *dromotropes*, les dernières *chronotropes*. On peut alors parler aussi de fibres *positivement* inotropes, dromotropes ou chronotropes, quand elles

(c. à. d. modifiant la *contractilité*), et *dromotropes* (agissant directement sur le *pouvoir conducteur*). Les faits physiologiques et anatomiques connus jusqu'à présent amènent à conclure que les diverses parties de la paroi cardiaque — ainsi que celles de chaque ventricule —, ne sont pas ou pas toujours innervées par les mêmes fibres de ces nerfs, mais d'une manière plus ou moins indépendante. Du moment que ces fibres commencent à agir différemment dans diverses parties de la paroi du cœur, il doit pouvoir apparaître des phénomènes d'incongruence. Or, une action locale différente de ces nerfs n'est pas du tout impossible, car les diverses fibres nerveuses, à cause de leur origine et de leur trajet indépendant, seront soumises à des degrés divers aux influences qui provoquent l'allorhythmie, influences de nature chimique, physique et physiologique. C'est ce qui aura lieu également pour les fibres musculaires dans les diverses portions de la paroi cardiaque. Les centres (corps des cellules ganglionnaires), d'où les nerfs prennent naissance, pourront eux aussi fonctionner inégalement en partie.

Toutefois, il n'est pas probable que des troubles pareils de l'innervation suffiraient seuls à expliquer pourquoi un grande et un petite pulsation cardiaques alternent régulièrement, et provoquent le pouls alternant typique. Chez le cœur de grenouille, les variations d'intensité, provoquées dans les nerfs par l'excitation simplement momentanée du pneumogastrique, du sinus ou des oreillettes, ont lieu trop lentement. Elles s'étendent de plus sur un espace de temps qui embrasse en général plusieurs périodes, ou tout au moins n'est pas un multiple simple de la durée des périodes cardiaques à la même époque. Il ne semble d'ailleurs pas difficile d'expliquer dans bien des cas le pouls alternant par l'influence directe de la systole

---

augmentent soit l'amplitude et la force de la contraction, soit la transmission ou la production des excitations, et de fibres *négativement* inotropes, dromotropes ou chronotropes. Les mêmes dénominations peuvent rendre service chez d'autres appareils à activité rhythmique, qui se trouvent sous ces trois formes d'influence nerveuse.

sur la substance musculaire seule. Mais il y a des cas où, la fréquence du pouls étant constante ainsi que l'intensité des contractions auriculaires, les systoles ventriculaires croissent peu à peu dans le cours de longues périodes (10,20 secondes ou davantage), pour diminuer dans la suite (Pl. IV, fig. 5). Avec cet effet peut se combiner parfois une alternance régulière de systoles ventriculaires fortes et faibles (Pl. IV, fig. 4).

Je vis souvent aussi les contractions des oreillettes devenir passagèrement plus fortes dans le cœur en voie de mourir, pour diminuer ensuite, et sans qu'il y eût des variations de *durée* des périodes cardiaques en jeu. Il se présentait des cas bien divers. Quelques formes caractéristiques ont été figurées Pl. IV. figs. 3 et 6. Dans la fig. 3, l'accroissement et la diminution se font peu à peu. Pendant la diminution, sauf dans l'avant dernier groupe de la série, il y a régulièrement une systole qui fait complètement défaut. Le nombre des systoles qui appartiennent à un seul groupe n'est pas tout à fait constant (7—12). Dans la fig. 6, l'accroissement seul se fait insensiblement, ou du moins avec de légères oscillations seulement (*a*, *b*), pendant lesquelles on peut encore observer une alternance régulière. A l'ascension la plus considérable succède toujours immédiatement la plus petite ascension du même groupe, et ici encore sans modification sensible de la durée de chaque période. Le nombre des pulsations qui appartiennent à un même groupe diminue de plus en plus au cours d'une expérience. En *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, qui sont séparés chaque fois par un intervalle de 10 minutes, ce nombre est respectivement de 11, 7, 5, 4 et 3. D'autres exemples d'activité allorhythmique des oreillettes ont été représentés figs. 2 et 7. Ils montrent comment se développe peu à peu, partant de divers états initiaux, un pouls alternant assez caractéristique des oreillettes. Dans la fig. 2, il semble à peine nécessaire d'admettre la coopération d'influences nerveuses.

Un troisième facteur, dont il faut également tenir compte dans l'explication des phénomènes d'allorhythmie, c'est la pos-

sibilité qu'en suite des troubles de nature chimique ou physique résultant des conditions anormales, il se développe en des points inaccoutumés du tissu musculaire des excitations *automatiques.* La tendance du muscle à entrer périodiquement en excitation automatique est en effet pour toutes les portions de la paroi cardiaque, aussi pour la pointe du ventricule privé de ganglions, un fait démontré. Il résulte d'observations de notoriété générale que sous bien des influences (élévation de la pression sanguine, poisons, courant constant, élévation de température, etc.), cette tendance peut prendre des proportions telles, que les fibres musculaires se mettent à se contracter rhythmiquement. Or, si en un endroit quelconque de la paroi ventriculaire il naît des excitations locales „spontanées" pareilles, elles provoqueront des ondes de contraction, qui iront interférer avec celles venant de points différents. La contractilité et le pouvoir de transmission doivent alors subir simultanément des modifications très diverses en divers points; et la coopération régulière des divisions cardiaques est par là rendue impossible. Toute espèce de „troubles de coordination", comme le tremblement et l'agitation du cœur, le délire cardiaque, etc. pourraient bien trouver ici leur cause essentielle.

Si l'on réfléchit que les divers facteurs dont il s'agit ici peuvent se combiner des manières les plus variables, on se rendra compte qu'il n'y a peut être pas un seul cas d'activité allorhythmique du cœur qu'il n'y ait moyen d'expliquer par la théorie que je défends dans ces pages. En même temps, la diminution, sous l'effet de la contraction, de la vitesse de propagation dans les fibres ventriculaires, fournit une preuve nouvelle à l'appui de ma thèse, que la transmission de l'excitation motrice par la substance cardiaque ne repose pas sur l'activité des nerfs. Je ne prétends nullement, à l'exemple de physiologistes modernes, qu'il y ait chez les Vertébrés des fibres nerveuses qui ne puissent jamais se fatiguer. L'analogie avec d'autres éléments excitables et conducteurs, sur-

tout les fibres nerveuses des Invertébrés; puis les résultats de mes propres recherches [1]) sur l'excitation des nerfs de grenouille an moyen de courants électriques discontinus, me semblent suffisamment réfuter cette manière de voir. Et d'autre part, les faits connus cités à l'appui de cette hypothèse (Bowditch, Bernstein, et autres auteurs), ne prouvent rien; car je crois que dans tous ces cas les intervalles d'excitation, *quelque courts qu'il fussent,* suffisaient aux nerfs pour se rétablir. Mais je crois néanmoins défendu d'admettre qu'une seule onde d'excitation suffise à priver des fibres nerveuses de grenouille de leur pouvoir conducteur, même pour un dixième de seconde, à plus forte raison pour l'espace d'une seconde entière et davantage. Et c'est cependant ce qui devrait avoir lieu dans le cœur. Les valeurs trouvées, dans le présent travail, pour la durée de la fatigue systolique dans le muscle ventriculaire sont au contraire du même ordre que les valeurs correspondantes, trouvées jadis [2]) pour la transmission de l'oreillette au ventricule. Ces valeurs fournissent donc une forte présomption nouvelle à l'appui de l'hypothèse, que la propagation de l'excitation motrice de l'oreillette au ventricule et en sens inverse se fait par simple voie musculaire.

Exemples de quelques expériences relatives à l'influence des contractions sur la vitesse de transmission dans le ventricule du cœur de la grenouille.

Dans les descriptions et les tableaux qui vont suivre, *V* désigne le ventricule, *A* les oreillettes, λ le stade d'énergie latente d'une moitié ventriculaire à l'excitation directe, λ' le même stade à l'excitation indirecte, par l'intermédiaire de l'autre moitié; *T* donne le temps en secondes, qui s'est écoulé depuis la dernière excitation efficace.

[1]) *Pflüger's Archiv,* Bd 4, 1870, pp. 3–33.

[2]) *Arch. Néerl.,* T. XXIX, 1895, pp. 295 ssv.

Expérience du 15 novembre 1893.

Rana temporaria de grosseur moyenne. A 11 h 20′ *V* coupé à 1 mm. en dessous de *A*, et fendu depuis la pointe jusque tout près de la base; la base est fixée sur du liége, et l'une des moitiés de *V* reliée par des crochets fixés dans la pointe à un levier d'aluminium long de 12 cm., du poids de 1.2 gr. Amplification de 24 fois. Charge de 1 gr. environ. L'autre moitié du *V* est fixée au moyen de deux électrodes-épingles sur la plaque de liége, à 4 mm. environ de la base du *V*. Distance intrapolaire de 1 mm. 1 Grove. Petit appareil d'induction à glissière à noyau de fer. Excitation par la fermeture très rapide du courant primaire au moyen du polyrhéotome rhythmique (contact à ressort de laiton). Dans le circuit secondaire, outre les électrodes, une clef et un commutateur. Enregistration de l'excitation par un signal de Pfeil inclus dans le circuit primaire. Polyrhéotome fixé non sur l'axe du cylindre enregistreur, mais sur un axe propre, mû par un cordon de transmission passant sur un moteur électrique. La vitesse de rotation de cet axe, et la durée des intervalles d'excitation, peuvent être modifiés très exactement et continuellement, suivant les besoins, et dans de très larges limites, au moyen d'un rhéostat introduit [1]) dans le courant du moteur. Vitesse de rotation du cylindre enregistreur d'ordinaire de 20—30 mm. Le diapason (à transmission pneumatique d'après le principe du tambour de Marey) enregistre 10 vibrations par seconde.

Feuille 1. 11 h. 30′. Temp. 15,5° C. Distance des bobines 8 cm.

Tour 1.			Tour 2.		
No.	T	λ′	No.	T	λ′
1	>7,50	0,19	1	>2,00	0,20
2	2,85	,19	2	1,47	,25
3	2,80	,18	3	1,58	,22
4	2,83	,18	4	1,65	,26
5	2,60	,19	5	1,65	,27
6	1,90	,19	6	1,70	,28
7	1,65	,20	7	1,65	,29
8	1,54	,20	8	1,40	∞
9	1,45	,21	9	2,60	0,24
10	1,40	,22	10	1,10	∞
11	1,35	,26	11	2,17	0,25
12	1,35	∞	12	1,03	∞
13	2,70	0,19	13	2,02	0,26
14	1,35	∞			
15	2,70	0,19			

[1]) *Onderz physiol. Labor. Utrecht.* (3). X, 1887, p. 169. — *Zeitschr. f. Instrumentenk.* VII, 1887, p. 333. Le rhéostat ici employé était muni de 150 plaques d'argent, épaisses de 1/7 mm. environ et de 1 cm. de diamètre.

Tour 3.			Tour 4.		
No.	T	λ'	No.	T	λ'
1	>7,50	0,27	1	>4,0	0,29
2	1,97	,31	2	1,60	,39
3	2,10	,34	3	1,90	,36
4	2,18	,34	4	2,10	,36
5	2,25	,33	5	2,35	,37
6	2,28	,34	6	2,40	,37
7	2,25	,34	7	2,50	,38
8	2,05	,37	8	2,55	,39
9	1,83	,36			

Tour 5.

Distance des bobines diminuée de 1 cm.

1	>5,0	0,24	5	>2,36	0,32
2	2,53	,25	6	2,20	,32
3	2,50	,29	7	2,00	,33
4	2,44	,31			

Tour 6.

1	>4,0	0,24	7	>1,76	0,66
2	3,6	,26	8	1,75	∞
3	1,78	,36	9	3,50	0,30
4	1,75	,40	10	1,75	∞
5	1,76	,45	11	3,50	0,30
6	1,75	,48			

Tour 7.			Tour 8.		
Distance des bobines de 6 cm.					
1	1,72	0,42	1	>3,0	0,28
2	1,70	,47	2	1,65	∞
3	1,70	,47	3	3,30	0,30
4	1,70	,47	4	1,63	∞
5	1,70	,48	5	3,25	0,28
6	1,70	,49			
7	1,70	,54			
8	1,70	,55			
9	1,70	∞			
10	3,40	0,31			
11	1,70	∞			
12	3,40	0,31			

Feuille 2. 11 h 40′.

Tour 10.			Tour 11.		
No.	T	λ'	No.	T	λ'
1	5,6	0.26	1	>10,0	0,26
2	2,8	∞	2	5,6	,26
3	5,6	0,27	3	5,2	,29
4	2,8	∞	4	2,65	,33
5	5,6	0,30	5	2,65	,34
6	2,8	, 8	6	2,65	,36
7	2,8	,39	7	2,70	,37
8	2,8	,40	8	2,70	,38
9	2,8	,41	9	2,70	,39
10	2,8	∞	10	2,70	,40
			11	2,70	,40

Feuille 3. 11 h 45″.

Tour 1. Excitation directe de la moitié écrivante du *V*.			Tour 2. Excitation indirecte.		
No.	T	λ	No.	T	λ
1	> 10,0	0,20	1	4,40	0,28
2	2,35	,19	2	2,20	,30
3	2,35	,19	3	2,20	,33
4	2,30	,20	4	2,22	,34
5	2,30	,20	5	2,30	,35
6	2,35	,21	6	2,30	,36
7	2,35	,21	7	2,30	,39
			8	2,25	,42
			9	2,25	∞
			10	4,50	,29

Tour 8, Excitation un peu plus forte.			Tour 9.		
No.	T	λ'	No.	T	λ'
1	> 10,0	0,22	1	> 10,0	0,22
2	2,15	,27	2	2,05	,30
3	2,13	,30	3	2,07	,30
4	2,07	,31	4	2,05	,31
5	2,07	,34	5	2,07	,32
6	2,05	,38	6	2,10	,33
7	2,04	,40	7	2,06	,35
8	2,04	,39	8	2,05	∞
9	2,00	,40	9	4,10	,27
10	2,00	,40			
11	2,00	,40			

L'excitation directe de la moitié ventriculaire enregistrante donne, pour une même distance des bobines, et à des intervalles égaux de 4 secondes, des valeurs de λ qui varient entre 0,10 et 0,14 secondes.

On trouve figuré Pl. III, figs. 1—4, quelques tours de cylindre de cette expérience; ce sont

Fig. 1:	Feuille	1	tour	6	
„ 2:	„	1	„	5	
„ 3:	„	3	„	9	
„ 4:	„	3	„	8.	

L'expérience suivante offre un exemple dans lequel les contractions des deux moitiés du *V* ont été enregistrées et où l'on a mesuré les stades latents pour l'excitation directe et indirecte.

Expérience du 22 juin 1895.

R. temporaria. A 9h 30′, *V* coupé en-dessous de la limite des *A*, et fendu depuis la base jusque près de la pointe. Chaque moitié est suspendue, au moyen d'un crochet fiché dans la partie basale, à son levier propre. Le pont musculaire est doucement pressé, par un large fil de coton imbibé de sang, contre une plaque de liége recouverte de peau de chamois. Celle-ci est imbibée de solution de *Na Cl* à 0,6 °/₀, et forme l'électrode positive des courants d'induction d'ouverture servant d'excitants. Une électrode à pinceau pointue sert pour chaque moitié du *V* d'électrode négative, et leur est opposée, à 4 mm. de distance environ du pont, de telle manière que la contraction ne puisse interrompre le contact. Un commutateur de Pohl, sans croix, permet d'envoyer les courants excitateurs soit dans l'une (a) soit dans l'autre (b) des moitiés du *V*. — Excitation et interception du courant d'induction de fermeture au moyen du polyrhéotome, établi sur l'axe du pantocymographe. Les fermetures du courant primaire sont enregistrées au moyen du signal de Pfeil; le temps est donné en vibrations de diapason de 25 par seconde. — Vitesse de la surface d'enregistration généralement de 40—60 mm. Amplification du levier de 24 fois. Charges de a et b d'environ 0,5 gr. — Température 21,0—21,5° C. Tout le reste comme précédemment.

Dans les tableaux, λa et λb représentent la durée du stade d'énergie latente en secondes, respectivement pour a et b, à l'excitation directe; λ'a et λ'b représentent les mêmes valeurs à l'excitation indirecte; H a représente la hauteur d'élévation (amplifiée 24 fois) pour a, H b celle pour b, en millimètres.

Feuille 1. 9 h. 50'. Intensité d'excitation 75 (maximum pour une distance nulle des bobines = 1000). Tours 1—5. Plusieurs séries d'expériences pour déterminer l'intensité des excitations et le repos le plus appropriés.

Tour 6.

No.	T	λa	λ'b	Ha	Hb
1	10,0	0,12	0,24	6,0	5,8
2	2,0	,11	,26	6,4	7,0
3	2,0	,11	,26	7,5	7,6
4	2,0	,11	,27	7,8	7,8
5	2,0	,10	,26	8,2	8,1
6	2,0	,10	,25	8,6	8,6
7	4,0	,12	,23	8,0	7,5

Tour 7.

No.	T	λb	λ'a	Ha	Hb
1	10,0	0,14	0,21	6,5	6,2
2	2,0	,13	,24	7,5	7,1
3	2,0	,13	,23	8,1	8,0
4	2,0	,13	.24	8,2	8,3
5	2,0	,13	,25	8,6	8,6
6	2,0	,13	,25	8,8	8,8
7	4,0	,12	,23	7,8	7,8

Tour 8.

No.	T	λb	λ'a	Ha	Hb
1	10,0	0,12	0,21	6,0	6,5
2	1,7	,10	,22	7,5	7,2
3	1,7	,10	,23	7,9	7,8
4	1,7	,10	,24	8,3	8,4
5	1,7	,10	,25	8,5	8,6
6	1,7	,10	,27	8,5	8,6
7	3,4	,12	.23	8,1	8,0

Tour 9.

No.	T	λa	λ'b	Ha	Hb
1	10,0	0,11	0,27	7,0	7,0
2	1,7	,10	,28	7,0	6,9
3	1,7	,10	,29	7,5	7,8
4	1,7	,10	,29	7,8	8,0
5	1,7	,10	,29	8,1	8,5
6	1,7	,10	,30	8,1	8,7
7	3,4	,11	,26	7,8	8,4

Tour 10.

No.	T	λa	λ'b	Ha	Hb
1	10.0	0,11	0,24	7,5	7,2
2	1,3	,10	,32	7,6	7,2
3	1,3	,11	,34	8,0	7,8
4	1,3	,10	,36	8,2	8,3
5	1,3	,10	,36	8,4	8,5
6	1,3	,10	,37	8,6	8,6
7	1,7	,11	,27	8,5	8,5

Tour 12.

No.	T	λa	λ'b	Ha	Hb
1	10,0	0,11	0,27	7,8	7,6
2	1,5	,10	,31	7,9	7,8
3	1,5	,10	,33	8,4	8,2
4	1,5	,10	,32	8,6	8,5
5	1,5	,10	,32	8,6	8,8
6	1,5	,10	,33	8,8	9,2
7	2,0	,11	,30	9,2	9,4

Tour 14. Pl. III. Fig 5.

No.	T	λa	λ'b	Ha	Hb
1	10,0	0,12	0,26	7,0	7,4
2	1,6	,11	,30	7,7	7,8
3	1,6	,11	,31	8,2	8,3
4	1,6	,10	,30	8,4	8,8
5	1,6	,11	,36	8,4	8,8
6	1,6	,11	,44	8,3	9,0
7	2,1	,12	,39	7,8	8,0

Dans le cours de l'heure suivante, les expériences sont continuées, en même temps que l'on varie de différentes manières l'intensité des excitations, l'intervalle entre elles et la position des électrodes. Les contractions, surtout celles de la moitié b, diminuent peu à peu d'amplitude, si bien qu'une détermination suffisamment précise des durées de latence devient finalement impossible. A 11 h 10′, la préparation est arrosée à plusieurs reprises du sang artériel d'une autre Rana temporaria. La contractilité des deux moitiés augmente bientôt de telle sorte, que déjà au bout d'une minute environ les hauteurs d'ascension de a ont atteint 2½ fois leur valeur, et celles de b environ 6 fois la leur. A 11 h 12′ on fait la série d'expériences représentée fig. 6, Pl. III, dans laquelle a fut directement excitée à 3 mm. de distance environ du pont, l'intensité du courant étant exactement suffisante.

Feuille 5. Tour 8.

No.	T	λa	λb	Ha	Hb
1	>10,0	0,15	0,19	8,0	6,5
2	1,6	,13	,21	9,4	8,2
3	1,6	,12	,24	10,5	9,0
4	1,6	,12	,26	10,5	9,2
5	1,6	,12	,29	10,1	9,5
6	1,6	,11	,29	10,5	9,6
7	4,2	,14	,21	11,0	9,2

La présente expérience est particulièrement instructive parce qu'elle montre comment, après un long repos, la durée du stade latent atteint pour l'excitation directe un maximum, et un minimum au contraire pour l'excitation indirecte. On voit de plus que sous l'influence d'ondes de contraction qui se succèdent à de courts intervalles, malgré l'accroissement des hauteurs d'élévation et la diminution de la durée de latence pour l'excitation *directe*, la vitesse de propagation diminue, et d'autant plus vite que les intervalles des excitations sont plus courts.

Explication des figures des planches III et IV.

Pl. III.

Expériences démontrant l'influence de la contraction sur la vitesse de propagation.

Figs. 1—4 (15 nov. 1893). Expériences avec suspension d'une seule moitié du ventricule, excitée par transmission par l'intermédiaire de l'autre moitié. Description dans le texte pp. 203 ssv.

Fig.	1	corresp.	à	feuille	1	tour	6	de	l'expér.	du	15 nov.	1893.
〃	2	〃	〃	〃	1	〃	5	〃	〃	〃	15 〃	1893.
〃	3	〃	〃	〃	3	〃	9	〃	〃	〃	15 〃	1893.
〃	4	〃	〃	〃	3	〃	8	〃	〃	〃	15 〃	1893.

Figs. 5 et 6 (22 juin 1895). Expériences avec enregistration directe des deux moitiés ventriculaires. La pointe écrivante du levier inférieur, relié à la moitié a du *V*, se trouvait, au repos, de 4,2 mm. plus à gauche que la pointe du levier supérieur, relié à la moitié b. Cette même pointe se trouvait verticalement au-dessus de la pointe écrivante marquant l'excitation électrique. Le moment de l'excitation, à partir duquel se mesurent les durées du stade latent, se trouve donc dans tous les cas à 4,2 mm plus à droite pour la courbe supérieure que pour l'autre, et à la même distance du moment de l'excitation, enregistré par le signal électrique. Dans la fig. 5, la moitié b a été directement excitée, et la moitié a indirectement par l'intermédiaire de b; dans la fig. 6, c'est l'inverse.

Voir pour plus de détails le texte pp. 207 et ssv., et dans les tableaux, feuille 1 tour 14 (p. 209), relatif à la fig. 5, et feuille 5 tour 8 (p. 210), relatif à la fig. 6.

Pl. IV.

Divers exemples d'allorhythmie chez le cœur de grenouille en voie de mourir.

Fig. 1 (5 déc. 1894). R. temporaria. Cœur excisé depuis 1/2 heure, fixé sur du liége dans la chambre humide. Suspension double: courbe supérieure dessinée par le ventricule, courbe inférieure par l'oreillette gauche. Diapason de 1/25″. Température de 13° C Durée des différentes périodes constante dans chaque série; de même l'amplitude des contractions auriculaires. Les systoles ventriculaires alternent régulièrement dans a et b, mais sont égales en c. Voir pour plus de détails dans le texte p. 197.

Fig. 2 (6 nov. 1891). Oreillette excisée de R. esculenta. Depuis 30 heures dans la chambre humide. Peu à peu se développe l'alternance régulière

des hauteurs d'élévation. Le diapason enregistre des demi-secondes. Tempér. 17,5° C. Voir p. 201.

Fig. 3 (16 nov. 1891). Oreillette excisée de R. esculenta. Diapason de 1/2''. Tempér. 18° C. Accroissement et diminution périodiques des ascensions de A_s, avec défaut périodique d'une A_s, sans modifications très fortes de la durée des périodes. Voir p. 201.

Fig. 4 (25 octobre 1892) Rana esculenta. Suspension double de V et A depuis 24 heures. Cœur en place. Temps en 1/5''. Tempér. 12° C.

Pendant que la durée des périodes cardiaques est constante, de même que la hauteur d'élévation des contractions auriculaires, il y a accroissement et diminution périodiques lents des systoles ventriculaires. Dans les limites de ces périodes, les V_s grandes et petites alternent régulièrement. Voir p.201.

Fig. 5 (25 oct. 1892). Le même cœur. Un demi-heure plus tard. Temps en 1/5''. Tempér. 12° C.

Les mêmes phénomènes que fig. 4, mais sans alternance régulière d'une grande et d'une petite V_s. Voir p. 200.

Fig. 6 (18 nov. 1891). Oreillette excisée de Rana temporaria. Diapason 1/2''. Tempér. 18,3° C

Accroissement périodique et diminution brusque des contractions auriculaires, sans modification sensible de la durée des diverses périodes cardiaques. Voir p. 201.

Fig. 7 (6 nov. 1891). La même oreillette qui a dessiné la fig 2. Deux heures après. 17° C.

Diverses formes d'allorhythmie, qui se sont succédées dans le cours d'environ trois quarts d'heure. Aussi sans modification sensible de la fréquence du pouls. Durée des périodes constante de 2''. a, b, c etc. sont séparés environ par 5 minutes d'intervalle. Voir p. 201.

L'EMBRYOGÉNIE DE L'ANGIOPTERIS ET DU MARATTIA,

PAR

H. F. JONKMAN.

Depuis la publication de mon travail [1]) sur la génération sexuée des genres de Fougères *Angiopteris* et *Marattia*, il a paru quelques nouvelles recherches sur les Marattiacées.

M. Guignard [2]) a décrit le développement et la structure des spermatozoïdes de *l'Angiopteris evecta* Hoffm.

M. Kühn [3]) s'est proposé, outre de faire des études histologiques, d'acquérir des notions nettes sur le trajet et le développement du système fibro-vasculaire si compliqué des Marattiacées. Il désirait en même temps déterminer jusqu'à quel point les résultats acquis pouvaient servir à reconnaître les affinités avec d'autres familles de Fougères. M. Goebel avait mis à cet effet à la disposition de M. Kühn les matériaux de *Marattia fraxinea* Smith et *Kaulfussia aesculifolia* Blume, rassemblés par lui à Ceylon et à Java en 1885, et dont il possédait des états de développement jeunes et avancés. M. Kühn reçut encore, dans l'intérêt de ses recherches sur la structure anatomique du genre *Danaea* [4]), par l'intermé-

---

[1]) La génération sexuée des Marattiacées, par H. F. Jonkman; *Arch Néerl.* T. XV, p. 199.

[2]) Développement et constitution des anthérozoïdes, par L. Guignard; *Revue gén. de Botan.* T. I., p. 71.

[3]) Untersuchungen über die Anatomie der Marattiaceen und anderer Gefässkryptogamen, von R. Kühn; *Flora.* T. 72, p. 457.

[4]) Ueber den anatomischen Bau von Danaea, von R. Kühn; *Flora,* T. 73, p. 147.

diaire de MM. Urban et Peter, des matériaux provenant de l'herbier des Universités de Berlin et de Göttingue, qui le mirent en mesure de contrôler les données antérieures.

Pendant son séjour à Ceylon, M. Farmer [1]) profita de l'occasion pour récolter autant que possible des prothalles d'*Angiopteris*, dans le but d'étudier le développement du sporophyte. Quoique ses résultats soient incomplets, il lui a cependant été possible de rapporter des faits intéressants touchant l'embryon de l'*Angiopteris evecta* Hoffm.

M. Campbell [2]) séjournant aux îles Hawaï, eut la chance de trouver un grand nombre de plantules du *Marattia Douglasii* Baker, ainsi que quelques prothalles portant des embryons. Il put donc étudier les états de développement principaux. Mais les matériaux étaient trop rares pour jeter quelque lumière sur les premières divisions cellulaires de l'embryon.

Ajoutons que M. Brebner [3]) a traité des canaux à gomme des Marattiacées, que M. Luerssen [4]) a obtenu quelques embryons unicellulaires et une ou deux jeunes plantes de *Marattia cicutaefolia* Klf., mais n'a pu suivre le développement ultérieur à cause de la perte de ses cultures; enfin, que j'ai moi-même [5]) décrit les premiers stades de germination du *Kaulfussia aesculifolia* Blume. Nous aurons ainsi mentionné la bibliographie complète touchant les Marattiacées.

C'est la difficulté d'obtenir les matériaux nécessaires et appropriés qui explique pourquoi les données sont si rares

---

[1]) On the Embryogeny of *Angiopteris evecta* Hoffm. by J. Bretland Farmer; *Ann. of Botany*. Vol. VI. No. XXIII.

[2]) Observations on the Development of *Marattia Douglasii* Baker, by Douglas Houghton Campbell; *Ann. of Bot.* Vol. VIII. No. XXIX.

[3]) On the Mucilage-canals of the Marattiaceae, by G. Brebner; *Linnean Soc.'s Journ. Botany*, Vol. XXX.

[4]) *Handb. der system. Botan.* von Chr. Luerssen, I. Kryptogamen. p. 581.

[5]) Over de kieming van *Kaulfussia aesculifolia* Blume, door H. F. Jonkman; *Nederl. Kruidkund., Arch.* III.

et le plus souvent incomplètes. Si l'on n'a pas la chance de recueillir, comme la plupart des auteurs cités, des prothalles et de jeunes plantes — non cuivis contingit adire Corinthum — on se voit forcé de se procurer par des expériences de germination les objets désirés. Mais on ne peut que très difficilement entrer en possession de spores qui germent bien, et les expériences de cette nature, surtout sur des plantes tropicales, réclament un dispositif particulier et beaucoup de soin et de temps. Aussi les cultures ne sont-elles pas entreprises, ou ne réussissent-elles pas à cause des mauvais matériaux que l'on reçoit le plus souvent. C'est le cas p. ex. des nombreux essais, tentés par M. Voegler [1]), de faire germer les *Angiopteris evecta* Hoffm. et *Angiopteris pruinosa* Kunze, mais sans succès.

Mes cultures de jadis ayant péri parce que, absorbé par d'autres travaux, je ne pouvais plus en prendre soin moi-même, j'ai procédé plus tard à diverses reprises à des ensemencements de spores de Fougères, entre autres d'*Angiopteris* et *Marattia*. Je me proposais de compléter les données que je possédais déjà relativement à l'embryogénie de ces deux genres

J'ai donné dans le temps la description détaillée de la manière dont ces cultures étaient faites [2]). J'ai communiqué ailleurs [3]) les modifications y apportées, en même temps que j'y ai donné une description et une figure d'un appareil à germination, installé pour mes cultures Jadis ce n'était qu'avec les soins les plus assidus que je parvenais à protéger mes cultures contre les organismes étrangers et à les empêcher de périr. A présent tout est dans l'état le plus frais, et mes semis de spores de *Gleichenia*, que M. Treub a eu l'obligeance de m'apporter des Kew Gardens, permettent d'espérer

---

[1]) Beiträge zur Kenntniss der Reizerscheinungen, von Carl Voegler: *Botan. Zeitung*. Jahrg. 49, p. 641.

[2]) De geslachtsgeneratie der Marattiaceeën, door H. F. Jonkman pp. 21—29.

[3]) *Maandbl. v. Natuurwetensch.* Jaarg. 1896. No. 7.

une riche moisson de plantules. J'espère donc pouvoir étudier aussi l'embryogénie de cette famille de Fougères [1]).

Après ces observations sur la culture, je passe à mon sujet. La vie du gamétophyte ou de la génération sexuée d'une Fougère débute par la germination de la spore [2]) et se termine par la formation des spermatozoïdes à l'intérieur des anthéridies et de l'ovule dans l'archégone. Comment se développent les anthéridies et les archégones et quelle est leur constitution, c'est ce qu'on trouve complètement décrit dans mon travail déjà cité [3]).

Quant aux spermatozoïdes, il n'y a aucune différence entre ceux de l'*Angiopteris* et du *Marattia*, ou plus exactement, on ne peut y montrer une différence. Le développement et la structure des spermatozoïdes de l'*Angiopteris evecta* Hoffm. ont été étudiés en détail par M. Guignard [4]) Le spermatozoïde adulte (pl. V, figs. 1, 2 et 3) est enroulé en spirale et consiste en deux tours de spire, ou deux tours et demi, dont le dernier est plus large que le premier. La partie antérieure du spermatozoïde est relativement mince et pourvue de cils. On trouve toujours une certaine quantité de protoplasme mélangé d'amidon dans l'intérieur de la dernière

---

[1]) M. Rauwenhoff, qui a décrit la génération sexuée des Gleichéniacées (*Natuurk. Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam.* Dl. XXVIII), n'a pu poursuivre ses recherches par défaut de matériaux convenables.

[2]) L'examen des spores mûres avant la germination et dans ses premiers stades m'a montré que l'intine (endospore) de ces spores ne germe pas, mais qu'autour du protoplaste il se forme une nouvelle membrane, qui apparaît sous forme de boyau de germination. C'est tout au moins ce que j'ai observé chez les genres *Angiopteris*, *Marattia*, *Osmunda* et *Gleichenia;* mes recherches ne sont pas encore terminées pour ce qui concerne les autres genres de Fougères. M. Rauwenhoff a décrit la même chose pour les *Gleichenia* (*Versl. en Mededeel. der Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam.* Afd. Natuurk. 2e Reeks. Dl. XIV.).

[3]) Marattiaceeën pp. 42—47, avec les figures qui s'y rapportent. Voir aussi *Arch. Néerl.* T. XV, pp. 211—216.

[4]) l. c. p. 71, avec les figures qui s'y rapportent.

spirale. Le spermatozoïde la traîne à sa suite pendant un certain temps, comme une espèce de vésicule.

Si l'on tue un spermatozoïde au moment où son mouvement se ralentit, et ses cils sont tous isolés, on remarque que la dernière spirale ne porte pas de cils. Et si l'on réussit à observer un spermatozoïde avec ses cils rebroussés, on verra que ceux-ci ne sont implantés que sur la première moitié du tour de spire antérieur (pl. V, figs. 1 et 2), Si l'on fixe brusquement un spermatozoïde, au moment de la rotation la plus rapide, les cils se trouvent être en majeure partie orientés dans le sens de la spirale (fig. 3).

Je ne m'occuperai pas davantage ici du développement des archégones, que j'ai décrit antérieurement en détail [1]). Toutefois je dirai quelques mots de la structure de l'archégone adulte.

Le nombre des cellules du col est de quatre dans deux des rangées, de trois généralement dans les deux rangées restantes. Les deux supérieures seulement des trois cellules de ces deux dernières rangées font saillie au-dessus de la surface du prothalle. Il est rare que ce nombre s'élève à quatre ou cinq; parfois il descend à deux ou trois; il arrive aussi que le nombre soit égal dans les quatre rangées.

Peu de temps après que l'archégone a pris son complet développement, les cellules du canal, sises au-dessus de l'ovule, se sont remplies d'une substance mucilagineuse, tandis que les parois cellulaires se dissolvent.

Si à cette époque les archégones mûres viennent en contact avec de l'eau, le contenu du canal se gonfle considérablement. Il en résulte une pression exercée sur les cellules supérieures du col; celles-ci finissent par ne plus pouvoir y résister; elles se séparent, l'archégone s'ouvre et le mucilage est exprimé avec force par l'ouverture. Il reste amassé à l'orifice de l'archégone. D'ordinaire il y a à plusieurs reprises, à

[1]) Marattiaceeën pp. 47—51, avec les figures qui s'y rapportent. *Arch. Néerland* T. XV. p. 214.

de courts intervalles, expulsion d'une certaine quantité de mucilage. A cette expulsion prennent également part les cellules du manteau.

Après la rupture de l'archégone, les cellules supérieures du col s'écartent de plus en plus l'une de l'autre, et le col prend la forme d'un entonnoir. Les spermatozoïdes ont donc libre accès à l'ovule (fig. 4).

L'ovule lui-même présente en son centre un noyau, à l'extrémité tournée vers le canal du col une zone transparente, la tache d'imprégnation, et partout ailleurs un protoplasme finement granuleux chargé de petits grains d'amidon. L'ovule est prêt à être fécondé. Voyons comment cela se passe.

L'observation apprend bientôt lesquelles des anthéridies sont sur le point de s'ouvrir. On peut en accélerer la rupture en n'arrosant pas le substratum sur lequel croissent les prothalles portant des anthéridies presque mûres, et en ne plongeant que plus tard les prothalles dans une goutte d'eau. La cellule operculaire s'ouvre bientôt; les cellules du manteau, en se gonflant, expulsent au dehors les cellules-mères, renfermant les spermatozoïdes adultes. La paroi de la cellule-mère se rompt; le spermatozoïde ainsi mis en liberté commence à mettre ses cils en mouvement Pendant son mouvement de translation, il tourne autour de son axe. L'activité du spermatozoïde peut durer une demi-heure et davantage; elle est le plus énergique peu de temps après la rupture des anthéridies; mais elle se ralentit constamment pour s'arrêter enfin complètement.

M. Pfeffer [1]) supposait que la vésicule emportée par les spermatozoïdes leur fournirait de la nourriture pendant leur longue période de rotation. M. Voegler [2]) toutefois remarque avec raison que les spermatozoïdes sont capables de rester

---

[1]) *Unters. bot. Instit. Tübingen* I.

[2]) l. c. p. 648.

en mouvement, après avoir abandonné la vésicule, un espace de temps presque aussi long que quand ils en sont munis.

Dans ses „*locomotorischen Richtungsbewegungen*" M. Pfeffer a montré le premier que, chez les Fougères par lui examinées, une substance qui se diffuse dans l'eau environnante, l'acide malique, détermine la direction que prennent les spermatozoïdes dans leur mouvement. Cette substance est secrétée par l'archégone. Il en résulte que les spermatozoïdes pénètrent dans l'étroit orifice de l'archégone et atteignent l'ovule. M. Voegler a étendu ces recherches à diverses espèces de Fougères. A ce qu'on a pu voir, les spermatozoïdes des Fougères examinées ont toutes à peu près le même degré de sensibilité pour l'acide malique. Souvent ce sont des quantités minimes d'acide qui provoquent des déplacements très rapides. Une solution de 0,001 % d'acide malique suffit par exemple à attirer les spermatozoïdes des Fougères, nageant à l'aventure dans l'eau. Les sels neutres en solution diluée ont une action analogue à celle de l'acide malique libre.

Bien que M. Voegler n'ait pas eu l'occasion d'examiner cette action chez les Marattiacées,— ses nombreux essais de semis d'*Angiopteris evecta* Hoffm. et d'*Angiopteris pruinosa* Kunze ayant échoué — il est cependant extrêmement probable que les archégones dans cette famille offriront le même appât aux spermatozoïdes. Toutes les Fougères étudiées jusqu'à présent, appartenant aux Cyathéacées, Schizéacées, Parkériacées, Polypodiacées et Osmundacées se conforment à cette règle.

C'est complètement de la même manière que, dans les expériences de MM. Pfeffer et Voegler, les spermatozoïdes réagissent sur l'acide malique renfermé dans des tubes capillaires, qu'ils sont attirés par le mucilage sortant des archégones. Sitôt qu'ils entrent dans la sphère d'action de la substance, ils se dirigent vers le mucilage amassé à l'orifice du col et y pénètrent, l'extrémité pointue dirigée en avant. En pénétrant dans le canal du col, les spermatozoïdes étirent leur spirale et se dirigent lentement vers l'ovule. Si la vésicule n'a pas

déjà été abandonnée plus tôt, elle est dans tous les cas laissée dans l'orifice de l'archégone.

Dès que le spermatozoïde est arrivé dans le voisinage de l'ovule, il rapproche ses tours de spire et recommence à se mouvoir plus vivement. Au bout de peu de temps le spermatozoïde tâche de pénétrer dans l'ovule.

Comme les archégones d'*Angiopteris* et de *Marattia* se développent d'ordinaire à la face inférieure et toujours dans la portion moyenne fortement épaissie, dans le bourrelet cellulaire hémisphérique, comme l'ovule est donc profondément enfoui dans un tissu fortement chargé de chlorophylle, il ne suffit pas de déposer les prothalles munis d'archégones sur une lame porte-objet et de permettre l'accès aux spermatozoïdes pour voir la fécondation s'opérer. On observe la pénétration des spermatozoïdes dans le canal du col, mais rien de plus. Il était donc nécessaire de chercher un moyen de poursuivre la marche des spermatozoïdes dans l'intérieur de l'archégone. A cet effet j'enlevai un fragment du bourrelet hémisphérique dans lequel sont cachés les nombreux archégones, et je lavai soigneusement à l'eau afin qu'il ne pût y avoir aucune influence nuisible, sur l'activité des spermatozoïdes, du fait du liquide cellulaire s'écoulant des cellules blessées. Mais si ce fragment était d'épaisseur trop grande, on ne voyait rien encore, et le résultat était donc nul. S'il était suffisamment mince, il devait y avoir eu nécessairement, à la suite de l'amputation, des déformations du canal de l'archégone, car les spermatozoïdes essayaient vainement d'y pénétrer.

Quand ce procédé se fut donc trouvé impropre, je fis des coupes transversales du prothalle. Celles-ci ayant été lavées, et les archégones s'étant rompus, je les mis en contact avec une goutte d'eau dans laquelle avaient été déposés au préalable des prothalles portant des anthéridies, et où ils avaient laissé échapper leurs spermatozoïdes. J'ai pu ainsi à une ou deux reprises observer la pénétration d'un spermatozoïde

jusque dans l'ovule. Il se fore un canal à travers la tache hyaline d'imprégnation. Ce qu'il en advient dans la suite, c'est ce qui m'est resté obscur, en dépit de mes efforts réitérés. M. Campbell, toutefois, a eu la chance de rencontrer parmi les matériaux récoltés aux îles Hawaï des prothalles qui présentaient les stades ultérieurs du développement du spermatozoïde dans l'ovule.

Le nombre des archégones dans lesquels il y a fécondation et développement d'une plantule est toujours extrêmement faible. Pour augmenter ce nombre et obtenir par conséquent autant d'embryons que possible, de nombreux prothalles, richement pourvus d'archégones, furent enlevés des pots de culture et déposés, sur la face dorsale, sur une lame porte-objet. Puis il y fut ajouté une goutte d'eau renfermant des spermatozoïdes. Au bout de quelques minutes les prothalles furent remis en place. J'ai pu ainsi me procurer les matériaux nécessaires à l'étude des premiers stades du développement de l'embryon.

Quand le spermatozoïde a pénétré par la tache d'imprégnation dans l'ovule, il ne subit au début aucune modification. M. Campbell a vu à deux reprises, dans l'intérieur de l'ovule fraîchement fécondé, un spermatozoïde complètement inaltéré. Dans les deux cas, l'extrémité antérieure effilée se trouvait en contact immédiat avec la membrane du noyau ovulaire (fig. 5). A un stade plus avancé, les deux noyaux, spermatique et ovulaire, se trouvaient tout près l'un de l'autre (fig. 6). Le noyau femelle semblait contracté ; mais il n'y eut pas moyen de décider, faute de matériaux, si c'était là le stade précédant immédiatement la fusion des noyaux. A un stade plus avancé encore, dans lequel la membrane de l'ovule fécondé était très-nettement visible, plusieurs spermatozoïdes y adhérant, le noyau présentait deux nucléoles et de plus une démarcation nette entre les deux noyaux en conjugaison (fig. 7).

Après la fécondation, le nouveau protoplaste s'entoure d'une

membrane de cellulose et donne naissance à un nouvel individu, l'embryon. Celui-ci va former, sans repos antérieur, le sporophyte ou la génération asexuée, une plante d'un haut degré de différenciation, tant dans sa forme externe que dans sa structure intime, présentant des racines, une tige et des feuilles.

Tandis que l'ovule fécondé, l'embryon, augmente considérablement de volume, les cellules environnantes commencent de leur côté à s'accroître et à se multiplier énergiquement (figs. 8 et 9, Pl V). La partie supérieure du canal du col se flétrit et prend une teinte brune; et, par suite du développement des cellules voisines, la partie inférieure du canal du col se bouche presque complètement. Le développement ultérieur de l'embryon a donc lieu à l'intérieur du prothalle.

Chez l'*Angiopteris* comme chez le *Marattia*, la première division de l'embryon se fait d'une manière quelque peu différente de ce qu'elle est chez les autres Fougères. La cloison basale, qui partage l'embryon en deux cellules à peu près égales, se trouve orientée à peu près perpendiculairement sur l'axe longitudinal de l'archégone, et est donc parallèle à la surface du prothalle (fig. 8). Au contraire, chez les Fougères leptosporangiées, on sait que cette première paroi est perpendiculaire à la surface du protethalle par conséquent parallèle à l'axe longitudinal de l'archégone. Cette position particulière de la cloison basale distingue les Marattiacées de toutes les Fougères connues, au point de vue de la place occupée par les organes issus de l'embryon. C'est ce que nous aurons l'occasion de reconnaître à l'instant. La première cloison divise l'embryon en deux moitiés, l'une épi-, l'autre hypobasale. Cette dernière est tournée vers le col de l'archégone, à peu près bouché, tandis que la première regarde le prothalle. Chacune de ces moitiés se divise à son tour par une cloison médiane, perpendiculaire à la cloison basale et parallèle à l'axe longitudinal du prothalle. L'embryon est donc maintenant constitué par quatre cellules, en quadrant de sphère. Immédiatement après, parfois même

avant ce stade, il se forme aux dépens de chaque quadrant deux nouvelles cellules, par une cloison transversale, verticale au plan des deux divisions précédentes et au plan du prothalle. Il y a donc actuellement huit cellules ou octants (figs. 9, Pl. V et 10, Pl.VI). Dans l'intérieur de ces octants, les divisions ultérieures ont lieu, à l'origine, à peu près toutes en même temps (figs. 11 et 12), mais bientôt il s'établit des différences, et les divisions ne se succèdent plus avec cette régularité parfaite que l'on a observée chez les Fougères étudiées jusqu'à présent. Cette apparente irrégularité résulte de l'absence de cellules apicales, point de départ du développement ultérieur chez les autres Fougères.

La cloison basale détermine la position des organes dans l'embryon ; la moitié épibasale va fournir le cotylédon et la tige, tandis que la moitié hypobasale fournira la racine et le pied. Toutefois la position de ces organes dans l'archégone est différente chez les *Angiopteris* et *Marattia* de ce qu'elle est chez les Fougères leptosporangiées. Chez ces dernières, le cotylédon se développe aux dépens d'une portion de la moitié épibasale, adjacente au col. Chez les *Angiopteris* et *Marattia* au contraire le cotylédon naît il est vrai d'une portion de la moitié épibasale, mais dirigée vers le prothalle. Le cotylédon n'apparaît donc pas, comme chez les autres Fougères (fig. 19, Pl. VI), à la face inférieure du prothalle, mais traverse le prothalle pour se faire jour à la face supérieure (figs. 22 et 31, Pl. VII). Cette différence de position du cotylédon entraîne donc également une différence dans la position des autres organes de l'embryon.

Le cotylédon se forme plus particulièrement aux dépens des deux octants antérieurs de la moitié épibasale, tandis que la tige naît des deux octants postérieurs de la même moitié. Au-dessous du cotylédon se forment, aux dépens des deux octants antérieurs de la moitié hypobasale, la racine; et aux dépens des deux octants postérieurs, au-dessous de la tige, le pied. Sphérique à l'origine, l'embryon prend dans le cours de son développement ultérieur une forme ovale, qu'il conserve

quelque temps. Il ne se différencie qu'assez tard, plus tard tout au moins que la plupart des autres Fougères.

Le *pied*, dont le nom est originaire d'Hofmeister, sans exprimer exactement la signification de cet organe, entretient la communication entre l'embryon et le ventre de l'archégone, qui au début suit l'embryon dans son développement, et augmente de volume. L'embryon se trouve donc en même temps relié au reste du prothalle. Le pied continue à se développer par ce que dans les octants qui le forment s'opèrent de nouvelles divisions, d'ordinaire perpendiculaires les unes aux autres, qui toutefois n'offrent rien de particulier. Cet organe sert, pendant les premiers stades du développement, à fournir au jeune embryon les matières nutritives nécessaires provenant du prothalle. C'est donc un organe de succion, qui fait fonction de nourricier jusqu'à ce que la racine de la plantule ait pénétré dans le sol et que les premières feuilles se soient épanouies. Le jeune individu peut alors se nourrir d'une manière indépendante. Quand ce stade est atteint, le prothalle meurt d'ordinaire bientôt. Mais chez les *Angiopteris* et *Marattia* il persiste encore longtemps (fig. 23, Pl. VII).

La *racine* prend naissance aux dépens des deux octants antérieurs de la moitié hypobasale; mais l'un des deux se divise au début plus rapidement que l'autre. Je ne suis jamais parvenu à trouver, de même que chez les Fougères, une cellule apicale, point de départ du développement ultérieur de la racine. J'ai toujours observé, autant du moins que cela m'a été donné, un groupe de quatre cellules environ, qui produit la racine (figs. 15 et 16, Pl VI). Nous aurions donc affaire ici à un mode de croissance intermédiaire entre celui des Fougères leptosporangiées à cellule apicale et celui des Phanérogames où il y a un méristème. Ce serait donc un nouveau caractère particulier des Marattiacées, déjà si différentes des autres Fougères à divers points de vue.

Le *cotylédon* non plus ne m'a pas permis d'observer une cellule apicale, active dans son développement Ici la région

la plus jeune de l'organe est le siége de divisions tangentielles et radiales répétées (fig. 14). Au début le cotylédon croît en direction verticale, c'est-à-dire vers la face supérieure du prothalle. Au bout de quelque temps la croissance devient relativement plus forte du côté externe, et le cotylédon se recourbe (fig. 17).

La *tige* naît aux dépens des deux octants postérieurs de la moitié épibasale. Cependant l'un des deux paraît bientôt ne plus prendre une part aussi active au développement. Cet organe ne présente pas davantage, chez les *Angiopteris* et les *Marattia*, de cellule apicale, mais un méristème à petites cellules (figs. 13 et 18). Les *Marattiacées* forment donc également au point de vue du sommet de la tige la transition des autres Fougères aux Phanérogames.

Lorsque l'embryon commence à se courber, on voit dans l'axe la première ébauche d'un faisceau fibro-vasculaire, formé de cellules étroites et à parois minces. Ce faisceau se montre en premier lieu vers la région moyenne de l'embryon, dans le cotylédon, mais plus tard aussi dans la tige et dans la racine. Au même endroit se développent les premières trachées. On trouve de plus des cellules à tannin avant que l'embryon soit sorti du prothalle (fig. 18). Enfin, on peut déjà distinguer sur une portion de la surface externe un épiderme net. Entre celui-ci et le faisceau central formé d'éléments étroits sont situées des cellules de diamètre plus considérable.

Peu de temps après cette différenciation de l'embryon, la première racine se fait jour à la face inférieure du prothalle (fig. 28), tandis que le cotylédon apparaît en général en même temps à la face supérieure (figs. 21, 29, 31, Pl. VII). Parfois même le cotylédon se montre le premier (fig. 30) Ces faits constituent un nouveau point de différence entre les *Angiopteris* et *Marattia* d'une part, et les Fougères proprement dites de l'autre, celles tout au moins dont on connaît l'embryogénie. On sait en effet que chez ces dernières le cotylédon ainsi que la tige se font jour à la face inférieure (fig. 19, Pl VI). Avant que la racine

et le cotylédon n'apparaissent, on observe déjà une éminence hémisphérique sur les deux faces du prothalle (fig. 20, Pl. VII).

Ainsi que nous l'avons déjà dit,cette apparition du cotylédon et de la tige à la face supérieure du prothalle est un effet de la position de la cloison basale de l'archégone. Celle-ci n'est pas, comme chez les Fougères, à peu près parallèle à l'axe longitudinal de l'archégone et perpendiculaire à la surface du prothalle. Elle est au contraire perpendiculaire à l'axe longitudinal de l'archégone et parallèle à la surface du prothalle (fig. 8).

Des feuilles et des racines nouvelles ne tardent pas à se développer. La deuxième feuille se forme presque en face de la première, tandis que la troisième naît exactement à côté du cotylédon (figs. 32, 39, 40). Chaque nouvelle feuille est de structure plus compliquée que la précédente (figs. 24—27, 34—37, Pl. VIII), bien que deux feuilles successives se ressemblent parfois à ce point de vue (figs. 23, 40, Pl. VII). Mais il arrive aussi qu'il se forme quelques feuilles qui diffèrent peu ou point de la première (figs. 41, 42). Ceci est un phénomène anormal. Les deux premières feuilles n'ont pas de stipules (figs. 38, 39, 32), mais celles-ci sont déjà bien développées dans la troisième feuille, dont elles enveloppent la base (fig. 40). Les pétioles, les feuilles et la tige sont couverts de petits poils, renfermant une grande quantité de tannin.

Il se forme au début une racine à la base de chaque jeune feuille, mais ceci n'a pas toujours lieu. Chez des plantes plus âgées, les racines sont d'ordinaire en plus grand nombre que les feuilles (fig. 33, Pl. VIII).

Le cotylédon de l'*Angiopteris* (fig. 24) diffère en forme et au point de vue de la nervation de celui du *Marattia* (fig. 34). La première feuille de l'*Angiopteris* est plus ou moins spatuliforme et présente une nervure principale, tandis que celle du *Marattia* est quelque peu lobée et que les nervures se ramifient dans la base de la feuille. Cependant j'ai rencontré chez le *Marattia fraxinea* Sm. des écarts dans la forme et dans le trajet des nervures (figs. 39, 40, 41, Pl. VII).

Quand seront terminées mes recherches sur l'anatomie de ces plantes, j'étudierai leurs affinités avec d'autre groupes végétaux. Mais il semble déjà certain que les Marattiacées plus que les autres Ptéridophytes se rapprochent, à bien des points de vue, des Hépatiques, et spécialement de l'orde des Anthocérotées. Ce qui précède montre d'ailleurs qu'elles offrent de remarquables points de contact avec les Phanérogames.

Après que j'eus, en février dernier, présenté ce travail aux Archives, parut en juin dans *Annals of Botany* X n°. 38, une note de M. George Brebner: On the Prothallus and Embryo of *Danaea simplicifolia*, Rudge. M. Rauwenhoff appela de plus mon attention sur les travaux de MM. Schwendener (Ueber das Scheitelwachsthum der Phanerogamen-Wurzeln; *Sitzungsber. d Kön. Akad. d. Wiss.* Berlin), Bower (The comparative examination of the meristems of Ferns, as a Phylogenitic Study; *Annals of Botany* III, n°. 11) et Koch (Ueber Bau und Wachsthum der Wurzelspitze von *Angiopteris evecta* Hoffm. *Pringsh.*; *Jahrb.*, Bd. 27, Heft 3). Je compte faire usage de ces divers travaux dans mes recherches ultérieures.

Explication des Figures.

des

Planches V—VIII.

Le grossissement est indiqué à la droite des figures.

Fig. 1. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Un spermatozoïde, dont les cils sont rebroussés, et qui inclut encore la vésicule dans la dernière spirale.

Fig. 2 *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Un spermatozoïde à cils rebroussés; la vésicule est presque détachée.

Fig. 3. *Angiopteris evecta* Hoffm. Un spermatozoïde, fixé au moment de la rotation la plus rapide (d'après Guignard).

Fig. 4 *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Coupe longitudinale de l'archégone et des cellules environnantes. On voit nettement dans l'ovule le noyau et la tache d'imprégnation. A l'orifice de l'archégone se trouve accumulé le mucilage, ainsi qu'une demi-douzaine de spermatozoïdes.

Fig. 5. *Marattia Douglasii* Baker. Ovule fraîchement fécondé, montrant le spermatozoïde en contact avec le noyau femelle (d'après Campbell).

Fig. 6. *Marattia Douglasii* Baker. Stade plus avancé; les noyaux spermatique et ovulaire sont accolés (d'après Campbell).

Fig. 7. *Marattia Douglasii* Baker. Ovule fécondé, dans lequel les noyaux se sont presque complètement fusionnés. A la face externe de l'ovule adhèrent des spermatozoïdes (d'après Campbell).

Fig. 8 *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Coupe longitudinale de l'embryon, dans lequel s'est formée la cloison basale. La croissance des cellules environnantes bouche le canal du col.

Fig. 9. *Marattia fraxinea* Smith. Coupe longitudinale d'un embryon formé de huit cellules. La cloison basale et la cloison transversale sont visibles: la cloison médiane est située dans le plan de figure. Le canal, dont la portion supérieure s'est flétrie, est à peu près complètement bouché.

Fig. 10. Schéma montrant la division en octants et destiné à rendre plus clairs les stades ultérieurs du développement: c = cotylédon, s = tige, r = racine et p = pied. Un seul octant de ce dernier est visible.

Fig. 11. *Marattia fraxinea* Smith. Embryon plus développé, dont la moitié épibasale est vue de la face supérieure; l'embryon a été autant que possible dégagé, puis rendu transparent et légèrement comprimé; m = cloison médiane, t = cloison transversale; à gauche le cotylédon, à droite la tige.

Fig. 12. *Marattia fraxinea* Smith. Le même embryon vu de la face hypobasale; à gauche la racine, à droite le pied.

Fig. 13. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Embryon plus développé: coupe passant par le sommet de la tige.

Fig. 14. *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Jeune embryon; coupe passant par le cotylédon.

Fig. 15. *Marattia fraxinea* Smith. Coupe transversale passant par le sommet de la racine, et montrant les quatre cellules apicales.

Fig. 16. *Marattia fraxinea* Smith. Coupe longitudinale passant par le sommet de la racine et montrant deux des quatre cellules apicales.

Fig. 17. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Embryon plus développé, dont le cotylédon, dirigé vers le haut, commence à se recourber.

Fig 18. *Angiopteris evecta* Hoffm. Coupe longitudinale d'un embryon, très-près de sortir du prothalle. Le cotylédon, renfermant des cellules à tannin, est recourbé vers la droite. Au-dessus de son sommet est située la tige. Au centre de l'embryon se voient les premières trachées. La racine est dirigée vers le bas. Comme aucune de mes coupes ne rend si bien tous les détails que cette figure, je l'ai empruntée à Farmer. Grossissement probable de 100 diam. environ.

Fig. 19. *Onoclea Struthiopteris* Hoffm. Prothalle avec plantule, montrant comment chez les Fougères leptosporangiées le cotylédon et la racine prennent naissance à la face inférieure du prothalle.

Fig. 20. *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Prothalle, vu de la face inférieure; l'embryon encore inclus.

Fig. 21. *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Prothalle hors duquel l'embryon s'est fait jour; le cotylédon est encore enroulé, et a pris naissance à droite, à la face supérieure du prothalle, tandis que la racine s'est développée un peu plus tard à gauche, à la face inférieure.

Fig. 22. *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Prothalle avec plantule ou sporophyte un peu plus développé.

Fig. 23. *Angiopteris pruinosa β hypolenca* Miq. Jeune sporophyte avec cinq feuilles et trois racines; le prothalle est encore visible en pr.; les stipules ont été supprimées; le reste est exactement rendu.

Fig. 24. *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Cotylédon avec sa nervure médiane; la forme et la nervation sont exactement rendues; vu de la face inférieure.

Fig. 25. *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Deuxième feuille, dont la forme et la nervation sont exactement rendues.

Fig. 26. *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq. Feuille de formation ultérieure, correspondant à la plus grande de la fig. 23; exactement rendue.

Fig 27. *Angiopteris pruinosa β hypoleuca* Miq Feuille de formation encore plus récente, un peu plus avancée que la plus jeune feuille de la fig 23.

Fig. 28. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Prothalle d'où la racine

est sortie (à droite, en haut), tandis que le cotylédon y est encore renfermé et visible à la face supérieure comme une tache pâle.

Fig. 29. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Prothalle avec jeune sporophyte, dont le cotylédon et la racine ont apparu en même temps.

Fig. 30. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm Prothalle montrant le cotylédon à la face supérieure (à droite); la racine n'a pas encore apparu à la face inférieure (à gauche).

Fig. 31. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Prothalle avec jeune sporophyte, dont la racine et le cotylédon ont apparu simultanément.

Fig. 32. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Prothalle avec sporophyte, déjà en possession de deux feuilles.

Fig. 33. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Le plus grand sporophyte obtenu par germination d'une spore, avec cinq feuilles et une sixième en bourgeon, presque encore entièrement enfermée dans les stipules. Les autres stipules ont été supprimées pour pouvoir rendre la position exacte des feuilles et des racines. A et B sont exactement représentés figs. 34 et 35.

Fig. 34. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Cotylédon, dont la forme et la nervation sont exactement rendues. Appartient à la fig. 33; vu d'en dessous.

Fig. 35. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Deuxième feuille de la fig. 33; forme et nervation exactement rendues: vue d'en dessous.

Fig. 36. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Feuille, dont la forme et la nervation sont exactement rendues; elle s'écarte du type ordinaire; vue d'en dessous.

Fig. 37. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Feuille, formant la transition entre les états B et une feuille plus compliquée de la fig. 33. Vue d'en dessous. Le tout est exactement rendu.

Fig. 38. *Marattia fraxinea* Smith. Prothalle avec jeune sporophyte, formé du cotylédon (supérieurement) et de la racine (inférieurement).

Fig. 39. *Marattia fraxinea* Smith. Prothalle avec jeune sporophyte, formé de la racine, du cotylédon, et de la deuxième feuille, encore sans stipules, à l'état de bourgeon.

Fig. 40. *Marattia fraxinea* Smith. Prothalle avec jeune sporophyte, formé d'une racine, de deux feuilles semblables et d'une troisième à l'état de bourgeon, enveloppée des stipules.

Fig. 41. *Marattia fraxinea* Smith. Forme anormale, développant toujours les mêmes feuilles.

Fig. 42. *Marattia Weinmanniaefolia* Liebm. Forme anormale, développant toujours des feuilles de même espèce; au milieu des quatre feuilles un bourgeon.

Plusieurs des dernières figures ont été dessinées d'après mes esquisses par M. Schippers.

DE L'ÉQUILIBRE DANS LE SYSTÈME
$HgO—SO_3—H_2O$

PAR

C. HOITSEMA.

§ 1.

Du choix le plus approprié des constituants dans les équilibres entre les sels et l'eau.

Depuis 1887, lorsque M. Bakhuis Roozeboom commença une série d'études théoriques et expérimentales, qui édifièrent sur la règle des phases de Gibbs l'édifice entier des équilibres chimiques hétérogènes, bien des auteurs ont fourni leur contribution de matériaux. Cependant il reste encore bien des parties qui attendent d'être achevées.

Récemment M. B. Roozeboom a publié une notice tendant à combler une de ces lacunes [1]). Une des questions dont il s'occupe à ce propos est celle du choix des constituants d'un système, choix qui est toujours, dans certaines limites, laissé à l'arbitraire. Mais les substances choisies comme constituants doivent nécessairement satisfaire à certaines conditions (*Arch. Néerl.* XIX, p. 75). L'une d'entre elles est que le nombre des constituants doit être aussi petit que possible. Cette condition ne doit évidemment être envisagée que relativement à l'étendue du domaine à explorer. Elle n'interdit pas de choisir, pour des raisons déterminées, tel groupe de constituants de préférence à tel autre, quand on veut, p. ex. considérer à un même point de vue général certaine catégorie de phénomènes d'équilibre.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Bd. 15, p. 145, 1894.
Arch. Néerl., T. XIX, p. 69.

Pour rendre ceci plus clair, je citerai comme exemple l'équilibre entre un oxysel et l'eau. Si nous considérons Na_2SO_4 et H_2O comme constituants d'un système d'équilibre, cela donne il est vrai un tout complet, mais qui ne forme qu'une portion d'un équilibre plus étendu, quand on choisit p. ex comme constituants Na_2O, SO_3 et H_2O (c'est-à-dire un constituant de plus) [1]). Et l'on a ses raisons pour agir ainsi. Il y a, en effet, diverses combinaisons formées de ces constituants, et $Na_2 SO_4$ n'est qu'un des membres de cette série. On trouve encore citées, dans les traités de Roscoe-Schorlemmer et Dammer, des combinaisons formées des nombres suivants des groupes respectifs Na_2O, SO_3, H_2O: 1.1.7, 1.1.10, 1.2.0, 1.2.1, 1.2.3, 1.4.3, 1.4.6, 1.5.5, 3.4.1, 3.4.3. Un des trois constituants peut, dans des cas particuliers, disparaître, et alors on peut ranger de plus dans le système d'équilibre considéré les combinaisons suivantes, formées de deux des trois constituants: SO_3 et H_2O fournissent 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 4.1 et 4.3; Na_2O et H_2O 1.3, 1.4, 1 5, 1.8, 1.9, 1.11, 1.13 et 3.11.

Afin de pouvoir toujours comparer aisément la composition de combinaisons de diverse espèce, j'ai employé ici la notation dualistique. Cependant on aurait mauvaise grâce à m'appliquer le reproche d'ultra-conservatisme que l'on fait parfois à ceux qui n'abandonnent pas complètement cette notation. On doit sans nul doute s'y prendre autrement pour la phase liquide, quand on traite de la constitution des solutions, mais ici il suffit d'une notation, qui puisse également bien exprimer la composition de la phase liquide et celle de la phase solide (voire même au besoin de la phase gazeuse). Dès lors c'est la notation ici employée qui, pour les compositions possibles,

---

[1]) Si l'on ne va pas plus loin encore, et si l'on n'envisage pas *Na*, *H*, *S* et *O* comme constituants, cela n'est pas le résultat d'une inconséquence. Il n'y a pas toujours moyen de former dans les mêmes circonstances toutes les combinaisons possibles de ces constituants élémentaires.

demeure toujours applicable. On considère ainsi, *à un même point de vue général,* non seulement les acides, les bases, les sels normaux, mais en outre les sels „basiques" et „acides", et les sels tels que $K_2S_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$, etc. qui diffèrent de composition des sels normaux par la présence d'un ou de plusieurs groupes d'anhydride acide. Et tous ces sels peuvent ou non renfermer de l'eau d'hydratation [1]).

On pourrait ici me faire une objection: les acides halogénés ne rentrent pas immédiatement dans ce cadre. Ici le phénomène de neutralisation ne consiste pas simplement en l'union d'un oxyde acide et d'un oxyde basique, mais il y a double décomposition:

$$\overset{n}{M} O_{\frac{n}{2}} + n\,H\,Cl = M\,Cl_n + \tfrac{n}{2}\,H_2\,O.$$

Comment faire rentrer des équilibres analogues dans le système de trois constituants? C'est ce que M. Bakhuis Roozeboom a fait voir. La concordance avec les oxysels s'obtiendra le plus aisément comme suit. On choisira encore de l'oxyde basique, de l'acide et de l'eau comme constituants, et l'on considérera que la combinaison formée par neutralisation peut prendre naissance aux dépens des deux constituants cités, *diminués* de quelques molécules d'eau.

Il y a moyen de maintenir la représentation graphique de l'équilibre entre trois constituants dans les limites d'un triangle rectangle isocèle [2]), dont les sommets figurent les trois constituants. On supposera p. ex. aux sommets, dans le cas

[1]) Il va de soi que pour les corps solides comme pour les liquides la constitution des combinaisons n'est nullement exprimée par la notation qui donne leurs constituants. Des corps tels que $K\,H\,S\,O_4$ et $K_2\,S_2\,O_7 \cdot H_2O$ (formés des mêmes constituants) sont traités comme isomères, absolument de la même manière que $Ca\,Cl_2 \cdot 4\,H_2\,O$ α et β, et le soufre rhombique et monoclinique. Mais la différence qui existe entre eux se montrera quand on étudie leur équilibre avec une phase liquide.

[2]) *Zeitschr. f. Physik. Chem.*, Bd. 15, p. 147, 1894.
Arch. Néerl., T. XIX, p. 71.

présent, les corps $(M\,O_{\frac{n}{2}})$, $(n\,H\,Cl)$, $(\frac{n}{2}\,H_2O)$. La seule différence que l'on trouvera, c'est que non seulement tous les points du triangle peuvent représenter des compositions d'équilibre, mais de plus les points d'un triangle égal, situé de l'autre côté de l'hypoténuse. On a de cette manière délimité le domaine dans lequel peuvent être représentés tous les équilibres possibles entre les constituants en question.

Fig. 1.

Pour tous les points qu'il faut placer au-delà de l'hypoténuse, la coordonnée H_2O est naturellement négative. Les coordonnées du point c (fig. 1) sont

$$ce\ (n\,H\,Cl),\ cd\ (M\,O_{\frac{n}{2}}),\ -\,cf\ \text{ou}\ -\,cg\ (\tfrac{n}{2}\,H_2O)\ \ldots\ldots\ (I)$$

Il est facile d'éviter les coordonnées négatives, et l'on peut en même temps exprimer en partie la composition de c en chlorure. Il suffit de remarquer que

$$cd\ (MO_{\frac{n}{2}})\ +\ cd\ (n\,H\,Cl)$$

est la même chose que

$$cd\ (M\,Cl_n)\ +\ cd\ (\tfrac{n}{2}\,H_2O).$$

Les coordonnées (I) peuvent donc être remplacées par

$$\left.\begin{array}{ll} cd\ (M\,Cl_n), & \\ ch\ (n\,H\,Cl), & \text{car}\ ce - cd = ch \\ ci\ (\tfrac{n}{2}\,H_2\,O), & \text{car}\ cd - cg = ci \end{array}\right\}\ \ldots\ldots\ (II).$$

Ce sont les coordonnées de c dans le triangle des coordonnées ACD.

Quand *c* est situé de manière que $cd > ce$, comme cela a lieu p. ex. pour le point *c'*, les coordonnées seront après la modification exprimées en $(M\,Cl_n)$, $(MO_{\frac{n}{2}})$ et $(\frac{n}{2}\,H_2O)$, ce qu'on lira dans le triangle *A B D*.

Ces derniers points (tels que *c'*) expriment la composition de chlorures „basiques", les premiers (tels que *c*), celle de chlorures „acides".

Le point *D* correspond à la composition $p\,(MO_{\frac{n}{2}}) + p\,(n\,H\,Cl) - p\,(\frac{n}{2}\,H_2O) = p\,(M\,Cl_n)$, c'est-à-dire celle du chlorure *anhydre*, quand *p* représente la longueur du côté adjacent à l'angle droit, longueur toujours égale à la somme des trois coordonnés.

La droite menée de *D* à *A* est le lieu géométrique de tous les hydrates $M\,Cl_n . x\,H_2O$. Le milieu *b* de l'hypoténuse représente l'hydrate $MCl_n . \frac{n}{2}\,H_2O$, etc.

Ce qui précède montre qu'il est possible, dans l'acception pratiquement la plus étendue, d'envisager l'équilibre entre un sel et de l'eau comme un équilibre de trois substances (eau, oxyde basique, oxyde acide). Le phénomène si fréquemment observé et décrit de la décomposition des sels par l'eau, avec élimination de sels basiques (ou acides) peu solubles, ne constitue qu'une subdivision de cet équilibre général. Mais ce cas n'a pas encore été étudié à ce point de vue.

On peut considérer en général comme établi qu'aussi longtemps que deux phases seulement des trois constituants sont en présence, p. ex. un liquide et une seule phase solide, sous température et pression constantes, plusieurs rapports sont possibles entre les constituants de la phase liquide à côté du même corps solide. Quand il apparaît une seule nouvelle phase, p. ex. un autre corps solide formé des mêmes éléments, l'équilibre devient complètement hétérogène, et la composition de la phase liquide est également déterminée et indépendante des quantités relatives des phases solides qu'elle recouvre. C'est une application pareille de la règle des phases de Gibbs

que l'on trouve décrite ici en détail; il s'agit ici du système $HgO—SO_3—H_2O$.

§ 2.

Sur les phases solides apparaissant dans l'équilibre du système $HgO—SO_3—H_2O$.

Pour traiter de l'équilibre entre les diverses phases dans le système en question, il est à désirer que l'on donne au préalable la description des combinaisons solides formées de ces constituants.

Excepté HgO, SO_3 et H_2O eux mêmes, il existe sous forme solide quelques combinaisons de ces constituants, auxquelles ils prennent part soit tous les trois soit deux à deux seulement.

Des combinaisons solides de HgO et H_2O dans des rapports de poids déterminés et invariables sont inconnues.

SO_3 et H_2O forment toute une série d'hydrates.

HgO, SO_3 et H_2O enfin forment les combinaisons $HgSO_4$, $HgO.SO_3.H_2O$, $3HgO.2SO_3.2H_2O$ et $3HgO.SO_3$.

a. Le premier de ces sels, tel qu'on le trouve dans le commerce, s'obtient en chauffant du mercure avec de l'acide sulfurique et évaporant ensuite l'excès d'acide. Mouillé sous le microscope avec une goutte d'acide sulfurique dilué, il se montre sous la forme d'une masse cristalline irrégulièrement brisée, incolore, appartenant, suivant l'examen optique, au système rhombique. La précipitation rapide, p. ex. par l'addition de beaucoup d'acide sulfurique concentré à une solution sulfurique relativement très riche en Hg (on verra plus loin, comment on peut obtenir cette solution), fournit $HgSO_4$ sous forme de plaques quadrangulaires très minces, microscopiques, qui sont maclées, et appartiennent également au système rhombique (fig. 2).


Fig. 2.

Je dois la description des formes cristallines diverses qui vont suivre à la bienveillance de M. Schroeder van der Kolk à Deventer, qui m'a sur ma prière donné les ren-

seignements désirés. Je lui en témoigne ici mes remercîments.

Analyse: Dans les combinaisons solides, comme dans les solutions saturées dont il sera question plus loin, la teneur en HgO, SO_3, H_2O fut déterminée de la manière suivante. Une portion pesée du sel fut dissoute dans une quantité déterminée d'acide sulfurique de titre connu; ou bien il fut pris une quantité pesée d'une solution qui sera soumise à l'analyse. Tout le mercure fut précipité, au moyen d'eau chargée de H_2S, à l'état de HgS. Le précipité, au bout d'une agitation répétée de la liqueur, se dépose rapidement et complètement. On verse sur un filtre séché auparavant à 105° et puis pesé; on lave soigneusement et on ajoute les eaux de lavage à la liqueur filtrée. Le précipité est mis à sécher pendant quelques heures à 105°, et enfin pesé. On fait bouillir le liquide filtré pour chasser l'hydrogène sulfuré dissous; on détermine volumétriquement l'acide sulfurique restant, au moyen de $KOH\,aq$, et, quand il s'agit d'analyser un corps solide, on défalque l'acide sulfurique nécessité pour sa dissolution. Cette méthode un peu longue s'est trouvée très pratique [1]). La quantité d'eau fut déterminée par différence, d'après la quantité de solution (ou de combinaison) employée, et la quantité de $HgO + SO_3$ analytiquement déterminée. Je trouvai par exemple, pour le sulfate précipité dont il vient d'être question, après dépôt, enlèvement de l'eau par succion, et dessiccation entre plaques poreuses et sur l'acide sulfurique:

---

[1]) J'ai suivi cette méthode, parce que celle de M. Le Chatelier ne se montre pas applicable aux hautes concentrations Cet auteur recommandait (*Compt. rend.* T 100, 1885, p 738) de titrer au moyen de potasse caustique et de méthylorange comme indicateur, ce qui précipite $3\ HgO.SO_3$; puis de transformer ce dernier en HgO au moyen de sel marin, et de titrer la liqueur alcaline au moyen d'acide.

Sel pesé, calculé comme $Hg\,SO_4$	Trouvé	
	HgS	SO_3
0,41 millimol.	0,41	0,412
0,41 〃	0,42	0,415

Le $Hg\,SO_4$ commercial, après un court séjour dans l'exsiccateur, donna: poids de 0,6998 gr.

Trouvé.	Calculé pour	
	$Hg\,SO_4$	$Hg\,SO_4 \,.\, H_2O$.
0,542 gr. *Hg S*	0,544 gr. *Hg S*	0,513 gr. *Hg S*

C'était donc également $Hg\,SO_4$.

b. 3 $Hg\,O\,.\,SO_3$, le turbith minéral jaune bien connu se précipite de la même solution de tantôt, riche en *Hg*, par addition d'eau. Il se forme alors de très petits cristaux jaunes, tétragonaux, d'ordinaire une combinaison de pyramides, avec troncatures sur les angles par des faces de prisme. Ce ne sont donc pas, comme l'exprime M. Ditte [1]), „de petits prismes orangés à six pans, surmontés de pyramides à six faces."

c. Eisfelldt [2]) mentionne une combinaison des trois constituants: savoir $HgSO_4.H_2O$, qui prend naissance quand on verse sur $Hg\,SO_4$ très peu d'eau dans une cuvette plate. La couleur passe aussitôt au jaune; mais au bout de quelque temps, souvent déjà au bout de quelques heures, il apparaît de nouveaux cristaux, soit incolores, soit tenant en inclusion du turbith jaune. D'après Eisfelldt ce sont des prismes quadratiques de la composition indiquée. Cette observation est

[1]) *Ann. Ec. norm. sup.* 2e sér. T. 5, 1876, p. 90.
[2]) *Arch. der Pharm.*, (2) Bd. 76, 1853, p. 16.

incomplète en ce qui concerne la forme et la composition des petits cristaux incolores qui prennent naissance. Ceux-ci forment une autre combinaison, dans laquelle entrent les mêmes constituants, savoir $3\,HgO.\,2\,SO_3.\,2\,H_2O$, dont il sera question au paragraphe d.

L'hydrate $Hg\,SO_4 \cdot H_2O$ peut s'obtenir encore d'autre manière. Fort aisément par exemple, quand on enlève, dans l'exsiccateur, sur de l'acide sulfurique, de l'eau à des solutions dont la teneur en HgO et SO_3 varie dans des limites déterminées. L'opération se fait à la température ordinaire (voir plus bas le tableau). Il prend alors la forme de petits prismes durs, nettement cristallisés, clairs, incolores, rhombiques, souvent de la forme représentée fig. 3, p. ex. une combinaison de $\infty\breve{P}\infty$, ∞P, $\breve{P}\infty$; parfois aussi encore $\bar{P}\infty$. On peut sans peine obtenir telle quantité que l'on veut de cet hydrate, laisser écouler les eaux mères, et sécher les petits cristaux en couches minces entre plaques poreuses.

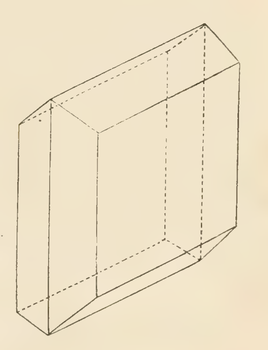


Fig. 3.

A n a l y s e : Les analyses ont été faites comme il a été décrit plus haut. HgO et SO_3 ont été déterminés dans une certaine quantité du sel séché à l'air. Cela donne les rapports suivants :

	0,77	mol.	HgO	sur	0,75	mol	SO_3
	1,1	»	»	»	1,1	»	»
c. à d.	1	»	»	»	1	»	»

La teneur en eau fut indirectement déterminée, précipitant HgS, au moyen d'hydrogène sulfuré, de quantités pesées de sel, séchant et pesant le précipité.

Sel pesé.	HgS trouvé.	HgS calculé pour:	
		$HgSO_4.H_2O$.	$HgSO_4$.
0,3981 gr.	0,299 gr.	0,295 gr.	0,312 gr.
0,3493	0,262	0,258	0,274
1,0163	0,745	0,751	0,797

La teneur en eau fut également déterminée par la perte de poids à la dessiccation à 100° jusqu'au poids constant. Deux échantillons donnèrent respectivement une diminution de 5,4 %; 5,5 %. Le calcul donne pour $Hg\,SO_4.H_2O$ 5,7 %. La combinaison en question est donc $HgSO_4.H_2O$.

d. J'ai déjà brièvement rappelé l'existence d'une nouvelle combinaison des trois constituants, découverte et analysée déjà il y a quelques années par M. C. Hensgen [1]), à cette époque assistant de M. le professeur van Bemmelen à Leyde. Mais l'auteur ne donne pas de détails sur les conditions où se forme cette combinaison. Le trajet de la courbe de solubilité, dont il sera question plus bas, montre très nettement qu'il prend naissance un nouveau corps entre le turbith et

---

[1]) Communication préliminaire dans: *Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. v. Wetensch.*, afd. Natuurk., 8, 1891, p. 384. On y trouve égalament l'analyse du sel $HgSO_4.H_2O$.

M. Hensgen trouve dans deux analyses (les nombres étant donnés en molécules):

	Sel $HgO.SO_3.H_2O$.		Sel $3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$.	
	I	II	I	II
	mol	mol.	mol.	mol.
SO_3	1,00	1,00	2,00	2,00
HgO	1,00	1,00[2]	2,96	2,92
H_2O	0,92[6]	0,99[3]	2,04	2,04

$HgSO_4.H_2O$. Si même ce composé n'avait pas été connu, il n'aurait pu m'échapper à cette occasion. Quand on enlève de nouveau prudemment, à la température ordinaire, de l'eau à des solutions de teneur déterminée en HgO, SO_3 et H_2O, on obtient ce nouveau sel, dont la composition est 3 HgO, 2 SO_3.2 H_2O. Les limites entre lesquelles peut varier la teneur de la solution employée en chacun des constituants ne sont pas fort éloignées; on les trouvera dans le tableau suivant.

Le nouveau sel cristallise d'ordinaire en petits prismes plats d'un cm. et plus de longueur, que l'on rencontre parfois très bien développés. Ce sont des cristaux durs, clairs, incolores, appartenant au système monoclinique. La forme qui prend le plus aisément naissance est représentée fig. 4, que l'on peut considérer comme $\infty \mathrm{P} \infty$, $\pm P$, $+ m P$, $o P$. Parfois la face $\infty \mathrm{P} \infty$ est bien moins prépondérante, et les cristaux sont alors plus pointus. On peut également observer la combinaison des trois pinacoïdes. Le plan des axes optiques $\perp$ $\infty \mathrm{P} \infty$ et l'axe vertical forment un angle de 37° pour la lumière D (M. Schroeder van der Kolk).

Analyse: Même méthode que plus haut; j'ai déterminé le rapport $Hg\,O : SO_3$. La teneur en eau est si faible dans cette molécule si lourde, qu'une erreur dans la détermination de l'eau, à côté des deux autres constituants, dans une quantité déterminée de sel, deviendrait énorme. C'est pourquoi j'ai déterminé l'eau indépendamment des autres constituants.

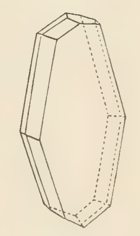


Fig. 4.

Je trouvai, sur 3 $Hg\,O$, dans quatre analyses:

2,06—2,06—2,12—2,0 mol. SO_3;

c'est-à-dire un rapport de 3 : 2.

La dessiccation à 100° ne provoque dans l'hydrate séché à l'air qu'une perte de poids très lente. Cependant à 125° le poids devient rapidement constant. Les cristaux incolores sont de-

venus jaune orangé dans l'intervalle. La perte, dans deux déterminations, s'est trouvé être respectivement de 4,1 et 4,2%. Le calcul donne pour la composition probable 4,26%.

La combinaison est donc bien $3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$. Elle correspond à ce qu'à trouvé M. Hensgen.

e. On trouve encore mentionnée une autre combinaison solide dans le traité de Dammer, II, 2, p. 893. C'est $4\,HgO.SO_3$, qui, d'après Hopkins[1]) prend naissance sous forme d'une poudre blanche par l'action d'acide nitrique concentré sur le turbith. Cette poudre repasse à l'état de turbith sous l'action de l'eau. Le même composé prendrait naissance, d'après M. Athanasesco[2]), quand on chauffe (à 250°) une solution de Na_2SO_4 en présence de $Hg(NO_3)_2$; en forme de petits rhomboèdres jaunes. Les données des deux auteurs diffèrent relativement à la couleur de la combinaison; mais il y a autre chose encore à reprendre: la citation suivant Hopkins dans le traité de Dammer est fautive. M. Hopkins décrit en effet (l. c.) un corps qui prend naissance et qui, comme le montre la seule analyse qui ait été faite, renferme 21,5 % SO_3, tandis que $4\,HgO.SO_3$ renfermerait 8,5 %. En répétant l'expérience, je pus constater que le composé est $HgSO_4$.

La note de M. Athanasesco n'est pas appuyée d'analyses; jamais je n'ai pu confirmer que ce composé consiste en HgO et SO_3; cela me paraît très improbable.

§ 3.

Equilibre entre phases solides et liquides dans le système $HgO—SO_3—H_2O$.

A. Recherches de MM. Ditte et Le Chatelier.

Les travaux de M. Ditte[3]) sur la décomposition de $HgSO_4$ par l'eau et l'acide sulfurique dilué, avec formation de $3\,HgO.SO_3$, ont donné à 12° les résultats suivants. Il y a

[1]) *Sillim. Journ.*, vol. 18, 1830, p. 364.

[2]) *Compt. rend.*, T. 103, 1886, p. 271.

[3]) *Ann. de l'Ec. norm. sup.* II, T. 5, 1876, p. 83.

certaine concentration de l'acide sulfurique (67 gr. SO_3 dans 1 l. à 12°; M. Ditte rapporte toutes les concentrations à 1 l.), au-delà de laquelle $HgSO_4$ se dissout sans modification, en-deça de laquelle il passe au contraire à l'état de $3\,HgO.SO_3$. La quantité de SO_3 „libre", calculée au moyen de certaines hypothèses au sujet de l'état du sel en solution, est constante.

La solution la plus concentrée de M. Ditte était telle qu'elle renfermait au litre 129,8 gr. SO_3 et 190,0 gr. HgO. En reformant cette solution au moyen des quantités données des constituants je pus déterminer le poids spécifique et comparer la composition [1]) aux observations de M. Le Chatelier et aux miennes propres. Je trouve la composition: 1,56 HgO, 2,88 SO_3, 95,6 H_2O (12°).

M. Le Chatelier [2]) montre combien sont étranges les calculs de M. Ditte, qui donne la quantité de combinaisons du mercure et la quantité d'acide „libre" dans un *volume* déterminé de liquide, c'est-à-dire pour des quantités décroissantes d'eau (assurément un point de repère très remarquable quand il s'agit d'une „décomposition par l'eau"). La modification de la teneur, trouvée pour un *poids* défini d'eau, montre que la quantité de composé de mercure en solution croît constamment à mesure que la teneur en acide sulfurique s'élève. Rapportant les résultats à un volume déterminé, comme a fait M. Ditte, on arriverait à un maximum, suivi d'une diminution de la teneur en Hg. En effet, la quantité d'acide libre changeait assez peu dans le voisinage du maximum pour paraître constante.

J'ai soumis à un nouveau calcul les données analytiques de M. Le Chatelier, qui toutes ont rapport à des solutions en équilibre avec le turbith. J'ai rapporté, suivant la notation ici employée, à des molécules HgO, SO_3 et H_2O, dont la somme = 100. Je trouve ainsi:

---

[1]) Je ne puis faire usage des autres déterminations de M. Ditte, ne connaissant pas les poids spécifiques de ses solutions.

[2]) *Compt. rend.* T. 100, 1885, p. 739.

TEMP. = 15 °.									
$Hg\,O$	0,1	0,3	0,3	0,5	0,5	0,8	1,1	1,5	1,8
SO_3	0,4	0,9	1,1	1,4	1,5	2,0	2,7	3,4	3,9
H_2O	99,5	98,8	98,6	98,1	98,0	97,2	96,2	95,1	94,3

	TEMP. = 50 °.						TEMP. = 100 °.		
$Hg\,O$	$0{,}0^3$	$0{,}0^5$	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2	0,4	1,2
SO_3	0,2	0,4	0,9	1,2	1,4	1,8	1,0	1,8	3,7
H_2O	99,7	99,6	98,9	98,5	98,3	97,8	98,8	97,8	95,1

Dans la fig. 5, les valeurs correspondant à 15 °, 50 °, et la valeur la plus élevée à 100° sont introduites avec mes propres observations.

On sait que M. van 't Hoff a essayé de mettre d'accord avec les lois de Guldberg et Waage, modifiées par l'introduction du coëfficient i, les résultats de M. Le Chatelier, relatifs à l'équilibre du turbith avec sa solution. Il a admis que dans cette solution se trouvaient uniquement H_2SO_4 et $HgSO_4$, ainsi que leurs ions [1]). Ce qu'on a appris depuis touchant l'influence qu'exercent l'un sur l'autre deux électrolytes au point de vue de leur ionisation a rendu nécessaire une revision de ce calcul.

Laissons de côté la question de savoir quelle est la nature des combinaisons mercuriques dissoutes dans l'acide sulfurique, question à propos de laquelle MM. Ditte et Le Chatelier font plusieurs hypothèses, et à laquelle il faut sans le moindre doute répondre actuellement d'une tout autre manière. La règle des phases de Gibbs peut évidemment nous donner ici les conditions d'équilibre.

---

1) *Zeitschr. f. physik., Chem.* Bd. 1. 1887. p. 508.

M. Bakhuis Roozeboom a déjà fait remarquer récemment [1]) que les recherches de M. Ditte nous offraient probablement un cas d'équilibre parfaitement défini, sans que l'auteur s'en fût aperçu (savoir chez la plus concentrée [2]) de ses solutions, dont il a été question plus haut, et qui présente deux phases solides, *d* dans la fig. 5.) M. Le Chatelier ne s'en était pas rendu compte davantage. M. Ditte croyait limitée l'augmentation du SO_3 „libre" dans la solution, quand la teneur en HgO augmente. Il a donc fait observer que mettre une limite à la teneur en SO_3 devait également limiter celle en HgO. Quelles sont les limites que l'on

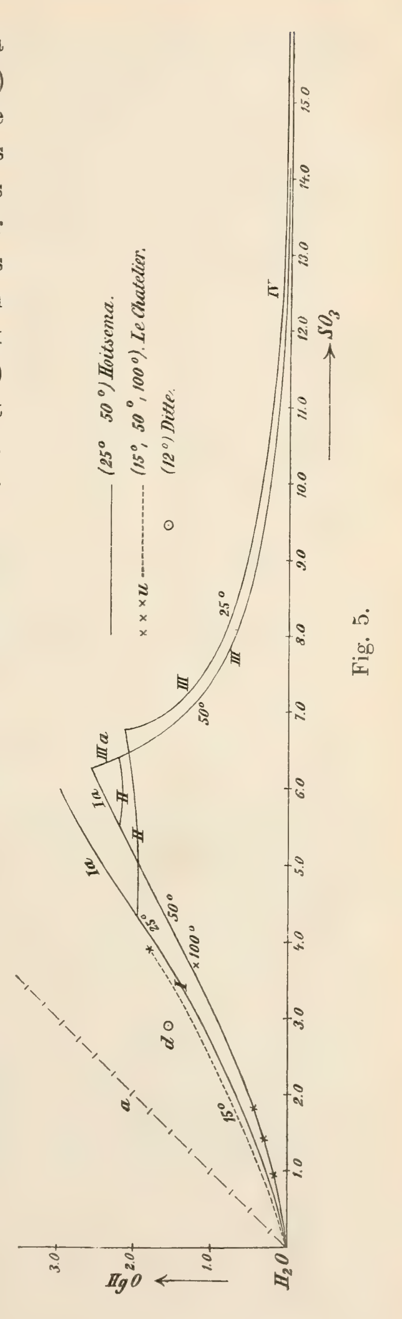


Fig. 5.

[1]) *Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, T. 6, p. 292.

[2]) Les données de M. Ditte sont un peu vagues pour ce qui concerne les solutions qui précèdent celle-ci et ont une teneur moindre en SO_3 et HgO. On n'y voit pas clairement quels sont les corps solides qui se trouvent en présence de ses solutions. On serait tenté de déduire de ce qu'il rapporte (l.c. p. 88), qu'il a examiné une série de solutions, à côté desquelles pourraient exister le turbith et le sulfate normal. Mais cela ne se peut; il est possible que la longue durée de la décomposition du sulfate ajouté et la difficulté qu'il y a à reconnaître des combinaisons solides à côté les unes des autres expliquent cette incertitude.

rencontrera, partant du turbith et y ajoutant SO_3, ou partant de $Hg\,SO_4$ dissous dans l'acide concentré quand on lui soustrait SO_3, c'est ce qu'il n'y a pas moyen de dire d'avance. Une nouvelle étude était donc désirable, autant que possible étendue jusqu'aux équilibres avec toutes les combinaisons solides qui prennent naissance. Cette étude se trouve faite, dans les pages suivantes, pour deux températures.

Il était peu tentant d'étendre les observations à plus de deux températures, car déjà la très complète étude expérimentale de MM. Bakhuis Roozeboom et Schreinemakers [1]) sur $Fe_2\,Cl_6$, $H\,Cl$, $H_2\,O$ avait épuisé tous les cas théoriquement possibles d'équilibre de trois corps. Il n'y avait pas d'ailleurs de phénomènes particulièrement intéressants à attendre ici.

En faisant mieux connaître les conditions d'existence de la combinaison fortuitement obtenue par M. Hensgen: $3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$, cette étude complète d'un équilibre a prouvé une fois de plus son utilité.

B. Recherches personnelles.

Méthode. Les déterminations furent faites de telle manière, que la combinaison solide et le liquide furent mis en rotation, enfermés dans de petits flacons hauts et étroits, munis de bouchons de caoutchouc [2]), dans un grand bain-marie d'environ 80 litres de capacité (quatre déterminations étant toujours faites simultanément). Les flacons étaient fixés à un axe, mû par un moteur. Le bain-marie était enveloppé d'ouate et, quand il était porté à la température voulue, une petite flamme était placée en-dessous. Il était donc très-facile de maintenir la température (25 ou 50°) constante à $^1/_{10}{}^c$ près ou moins, tout le temps qu'on jugeait convenable. Cette précision n'était d'ail-

[1]) *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, Bd. 15, 1894, p. 588. *Arch. Néerl.*, T. XIX, p. 95.

[2]) Dans les cas des teneurs les plus fortes en SO_3 je me servis d'un flacon de Salomon avec couvercle de verre rodé.

leurs nullement indispensable. Je partis d'abord des combinaisons solides HgO, 3 $HgO.SO_3$ ou $HgSO_4$, et d'acides de concentrations diverses; plus tard aussi de combinaisons intermédiaires qui prennent naissance, en les employant soit seules soit mélangées aux précédentes. Souvent j'ajoutai de l'acide de la concentration nécessaire pour qu'une combinaison solide quelconque pût coexister avec les autres. Il suffisait dans tous les cas d'une rotation ininterrompue de trois heures, qui était toujours appliquée, pour faire aller jusqu'au bout les métamorphoses possibles dans la phase solide. Il n'y a qu'un seul cas qui fasse exception, c'est quand 3 $HgO.SO_3$ doit passer à l'état d'un autre sel en présence de phase liquide. Cette métamorphose réclame du temps pour se faire complètement. Tout au moins se fit-il que, alors même que la décomposition était presque complète, la nouvelle combinaison cristalline était cependant encore recouverte çà et là d'une quantité ordinairement peu considérable de turbith jaune.

Les phases solides blanches qui prennent naissance après décomposition furent examinées au microscope; les formes cristallines des divers corps se trouvent mentionnées dans le paragraphe précédent.

Après chaque rotation et clarification au bain-marie, de petites portions de la couche du liquide clair furent prises, au moyen de pipettes portées à la température du bain. Ces portions furent mises sur la balance dans des flacons de pesée, puis analysées. Les résultats sont déjà rapportés plus haut (voir p. 237).

Je déterminai deux isothermes, à 25° et 50°. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants, rangés par ordre de teneur croissante en SO_3, les résultats numériques des analyses étant rapportés à un total de 100 molécules. Ceci permet la représentation graphique dans un triangle rectangle isocèle.

Temp. = 25 ° Tableau 1.

Phase liquide.			Phase solide.	Phase liquide.			Phase solide.
H_2O	SO_3	HgO		H_2O	SO_3	HgO	
98,5	1,24	0,33	3 $HgO.SO_3$	91,4	7,27	1,32	$HgO.SO_3.H_2O$
96,6	2,46	0,91	〃	91,4	7,32	1,25	〃
96,6	2,48	0,90	〃	91,4	7,49	1,06	〃
96,6	2,49	0,91	〃	91,3	7,67	1,01	〃
96,6	2,49	0,92	〃	91,3	7,84	0,89	$HgO.SO_3.H_2O$ et
95,8	3,04	1,17	〃	91,0	8,36	0,69	$HgO.SO_3$
95,8	3,07	1,16	〃	90,9	8,54	0,60	〃
94,4	3,93	1,65	〃	90,8	8,59	0,65	〃
93,9	4,24	1,85	3$HgO.SO_3$ et	90,6	8,78	0,62	〃
94,4	4,52	2,12	3$HgO.2SO_3.2H_2O$	90,5	8,95	0,53	〃
93,4	4,65	1,94	3 $HgO.2SO_3.2H_2O$	90,5	9,01	0,49	$HgO.SO_3$
93,3	4,79	1,95	〃	90,1	9,46	0,44	〃
*92,9	4,81	2,29	3 $HgO.SO_3$	89,6	10,2	0,27	〃
92,9	5,11	1,98	3 $HgO.2SO_3.2H_2O$	89,4	10,4	0,24	〃
*92,3	5,20	2,54	3 $HgO.SO_3$	89,2	10,6	0,22	〃
92,3	5,58	2,09	3 $HgO.2SO_3.2H_2O$	88,7	11,2	0,12	〃
92,3	5,59	2,10	〃	88.3	11,6	0,12	〃
92,2	5,75	2,03	〃	87,6	12,2	0,10	〃
92,3	5,77	2,00	〃	86 6	13,3	0,07	〃
92,1	5,81	2,08	〃	83,1	16,9	0,01	〃
*91,9	5,97	2,90	3 $HgO.SO_3$	82,7	17,3	0,03	〃
91,9	6,15	2,05	3 $HgO.2SO_3.2H_2O$	82,4	17,6	Trace	〃
91,8	6,21	1,98	〃	82,3	17,7	〃	〃
91,7	6,22	2,05	〃	82,2	17,8	〃	〃
91,4	6,50	2,07	〃	78,3	21,7	〃	〃
91,3	6,54	2,13	〃	77,1	22,9	〃	〃
91,2	6,77	2,02	$HgO.SO_3.H_2O$	75,8	24,2	〃	〃
91,4	6,83	1,74	〃	72,2	27,8	〃	〃
91,3	6,86	1,86	〃	52,1	47,9	〃	〃
91,2	6,88	1,89	〃	40,5	59,5	〃	〃
91,3	6,90	1,80	〃	39,2	60,7	〃	〃
91,6	6,94	1,46	〃				

Temp. = 50° Tableau 2.

Phase liquide.			Phase solide.	Phase liquide.			Phase solide.
H_2O	SO_3	HgO		H_2O	SO_3	HgO	
98,9	0,96	0,17	$3\,HgO.SO_3$	91,4	6,46	2,16	$HgO.SO_3$
96,0	3,05	0,93	"	91,6	6,68	1,78	"
93,2	4,92	1,90	"	91,6	6,69	1,75	"
92,8	5,10	2,09	"	91,6	6,91	1,51	"
92,8	5,16	2,06	"	91,7	6,99	1,34	"
92,5	5,34	2,12	"	91,1	8,32	0,57	"
92,2	5,57	2,20	$3\,HgO.SO_3$ et	90,5	9,11	0,41	"
			$3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$	90,5	9,11	0,40	"
92,1	5,75	2,11	$3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$	89,6	10,2	0,23	"
92,0	5.80	2,16	"	86,7	13,2	0,06	"
*91,2	6,27	2,56	$3\,HgO.SO_3$ et	31,6	68,4	0,03	"
			$HgO.SO_3$				"
91,5	6,34	2,19	$3\,HgO.2\,SO_3.2\,H_2O$				"
			et $HgO.SO_3$				"
*91,3	6,37	2,30	$HgO.SO_3$				"

Les valeurs marquées d'une astérisque indiquent des états d'équilibre instable.

La fig. 5 (p. 245) donne une représentation graphique de la composition des phases liquides. Une petite portion seulement du triangle des coordonnées, au voisinage du point H_2O, est nécessaire à la représentation.

C. Discussion des résultats.

1. Isotherme de 25°. La représentation graphique montre que la branche I débute à l'origine. HgO, il est vrai, n'est pas complètement insoluble dans l'eau; je trouve indiqué p. ex.: une partie soluble dans 20000 à 30000 parties H_2O (Bineau); dans 200000 parties H_2O (Wallace). Cette valeur est donc très imparfaitement connue, mais dans tous les cas bien trop faible pour être représentée dans la figure. La même chose a lieu pour ce qui regarde la solubilité du turbith dans l'eau: on le donne comme soluble dans 2000

parties d'eau froide (Fourcroy); le sel desséché à 100° se dissoudrait dans 43478 parties, fraîchement précipité dans 32258 (Cameron). Le point qui représente ces solutions saturées se confond également, à l'échelle où est dessinée la figure, avec l'origine. Les deux points doivent être joints par une courbe extrêmement courte représentant les solutions en équilibre avec HgO solide et renfermant des quantités extrêmement faibles de SO_3. La transformation de HgO en 3 HgO. SO_3 s'opère déjà à une teneur infiniment faible en SO_3.

Il résulte de la marche ascendante de la branche I que la solubilité de 3 HgO. SO_3 dans l'eau croît sans cesse quand on y ajoute de l'acide sulfurique, jusqu'à une teneur en acide de 4,3 mol. SO_3 sur 93,7 mol. H_2O. En ce point le plus élevé de la branche I, il peut coexister avec la solution, outre du turbith, encore 3 HgO. 2 SO_3. 2 H_2O. Nous avons affaire ici à un équilibre de trois constituants en quatre phases [1]). C'est donc un équilibre complètement hétérogène.

La branche I peut parfois se continuer au-delà du point d'intersection avec la branche II sous forme d'une portion instable Ia. Avec ces solutions coexistent toujours du turbith comme phase solide. Quelles circonstances peuvent-elles favoriser l'apparition de ce prolongement? C'est ce que mes recherches n'ont pas montré.

La branche II présente 3 HgO 2 SO_3. 2 H_2O comme phase solide. Presque toujours une certaine quantité de turbith jaune reste adhérente aux cristaux incolores ou incluse dans ces cristaux. La composition des solutions correspondantes varie légèrement autour des points de la courbe II; ces déterminations présentent une moins bonne concordance que les précédentes, ce qu'il faut probablement attribuer à ce qui vient d'être dit. Quand je procédai aux expériences, cette combinaison apparut toujours aux endroits indiqués. Si l'on

[1]) A vrai dire il y a trois phases sous tension constante, car si la phase vapeur existe, l'équilibre n'a pas été déterminé sous tension de vapeur.

ajoute peu à peu de l'acide sulfurique au turbith en dissolution dans l'eau, à la température ordinaire, on arrive à un état tel que la couleur jaune semble commencer à se changer en une teinte blanche. Si les divers éléments n'agissent ainsi que peu de temps les uns sur les autres, cette combinaison intermédiaire ne prend pas naissance; l'on ne trouve que $Hg\, SO_4 .\, H_2O$ en présence du liquide. Il est probable que la composition a suivi le trajet Ia, et a passé ensuite sur la branche III.

La quantité de HgO en solution ne change pas beaucoup sur toute l'étendue de la branche II. Malgré la portion instable Ia, les solutions stables et les plus riches en HgO sont celles qui se trouvent en équilibre avec $3\, HgO .\, 2\, SO_3 .\, 2\, H_2O$. (toujours à 25 °). Quand on soustrait à ces solutions, sur l'acide sulfurique, une partie de leur eau, la combinaison en question se cristallise.

Plus la solution est riche en SO_3, et plus est faible la quantité de HgO dissous. Les branches III et IV, représentant les solutions, avec lesquelles coexistent comme phases solides $Hg\, SO_4 .\, H_2O$ [1]) et $Hg\, SO_4$, se raccordent par hasard de telle manière (au degré de précision ici obtenu et à l'échelle de la figure), qu'elles semblent former une courbe continue. Mais il n'en est pas ainsi. Il faut qu'il y ait quelque part une transition Ceci se comprend sans peine, quand, partant d'une solution de la branche II, on laisse croître peu à peu la teneur en SO_3. Il précipite d'abord le composé $Hg\, SO_4 .\, H_2O$, qui est bien facile à reconnaître au microscope. Puis, à un moment donné, les petites plaques quadrangulaires de $Hg\, SO_4$ commencent à apparaître. Cependant le point de transition entre III et IV ne peut être fixé avec une grande précision. La

[1]) Sur l'acide sulfurique cristallise des solutions situées sur la branche III l'hydrate $Hg\, SO_4 . H_2O$. En chauffant légèrement au bain-marie, ce qui fait évaporer une partie de l'eau, on accélère la formation de cet hydrate. Il va de soi que dans les solutions citées ci-dessus, qui déposent $3\, HgO\, 2\, SO_3 . 2\, H_2O$, ce même sel finira aussi, quand la perte d'eau continue, par se cristalliser.

solution, en présence de laquelle peuvent exister les deux sels, varie quelque peu dans sa composition, ce qui tient très probablement au passage graduel d'un sel à l'autre. Le point d'intersection réel ne peut être toutefois très éloigné du point 90,9 H_2O, 8,1 SO_3, 0,6 HgO. Le point d'intersection des branches II et III et celui entre III et IV, représentent de nouveau des solutions, dans lesquelles règne un équilibre complètement hétérogène. Seuls les points d'intersection des portions de courbe correspondent aux solutions qui admettent en même temps deux phases solides à leur contact: $3\,HgO.\,2\,SO_3.2H_2O$ et $Hg\,SO_4.H_2O$ au point d'intersection de II et III; ce dernier hydrate et $HgSO_4$ au point d'intersection de III et IV.

La quantité de HgO dissous dans les solutions de la branche IV, qui se trouvent donc en équilibre avec $Hg\,SO_4$, devient bientôt extrêmement petite. J'ai effectué des déterminations jusqu'à un degré de concentration d'acide très considérable; et si les derniers résultats numériques semblent indiquer une légère augmentation de la teneur en HgO, on ne peut cependant attribuer une valeur trop considérable à ces légères différences. Il n'est donc nullement certain que lors d'un accroissement plus considérable encore de la teneur en SO_3 la solubilité de HgO recommence à croître notablement.

J'ai déjà indiqué à diverses occasions quelles conséquences peuvent avoir des modifications de la concentration, p. ex. la soustraction d'eau. Les directions des portions d'isotherme et les points correspondant aux phases solides qui peuvent se déposer ou se dissoudre quand la concentration change, permettent, comme l'a montré M. Schreinemakers [1]) de prédire ce qui doit avoir lieu. Considérons à ce propos les figs. 6 et 7. Dans cette dernière les compositions des combinaisons solides sont données dans le triangle des coordonnées avec l'isotherme de 25°: $A = 3\,HgO.SO_3$, $B = 3\,HgO$.

---

[1]) *Zeitschr. f. physik Chem.*, Bd. 11, 1893, p. 75.

$2\,SO_3.2\,H_2O$, $C = HgSO_4.H_2O$, $D = Hg\,SO_4$. Partons d'une solution *a* (fig. 6), et soustrayons lui de l'eau, (ce qui est le

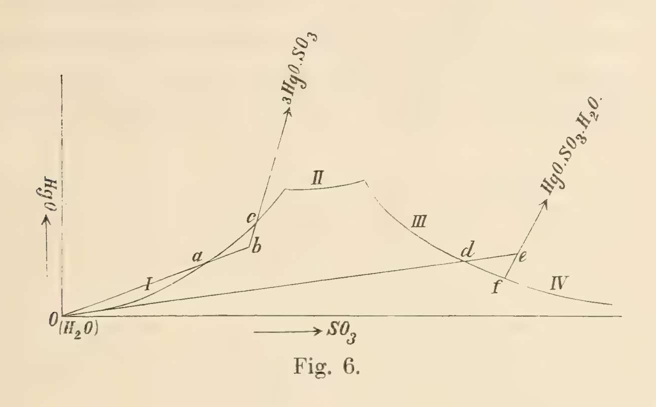


Fig. 6.

plus commode). La composition pourrait p. ex. se déplacer vers *b*. Or, elle doit suivre l'isotherme et ne le peut qu'en venant se placer en *c* par la dissolution de $3\,HgO\,.\,SO_3$. Le point *c* se trouve à l'intersection de l'isotherme avec la droite tracée de *b* vers *A* (fig. 7). La soustraction d'eau a donc provoqué une dissolution plus forte de turbith. Mais en réalité ceci ne s'applique pas à la branche I tout entière, mais seulement aux points situés à droite du point de contact d'une tangente menée de *O* à la courbe I. Or ce point coïncide à peu près avec *O*.

Il n'en est plus de même pour les branches II, III et IV, qui ont la même position relativement à l'origine *O* et aux points *B*, *C* ou *D* (fig. 7) des phases solides ici en présence Si l'on joint *O* à un point de ces branches, le prolongement de cette droite (contrairement à ce qui a lieu pour la branche I) vient se placer du même côté de la branche où se trouve le point de la phase solide correspondante. La solution *d*, venant se placer en *e* par soustraction d'eau, pourra donc arriver en *f* par dépôt de la phase solide *C*. On pourra ainsi dans ce cas (branches II, III et IV) provoquer la cristallisation par soustraction d'eau.

2. Isotherme de 50°. Cette isotherme est plus simple que celle de 25° en ce sens qu'elle est composée de trois au lieu de quatre branches. Celles-ci correspondent à des solutions qui, comme les branches I et II, s'accompagnent comme phase solide respectivement de turbith ou de $3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$, ou bien, comme la branche III, sont en équilibre avec $HgSO_4$

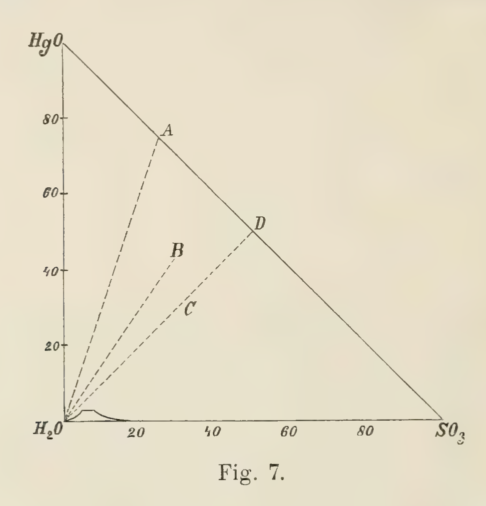


Fig. 7.

solide. La combinaison intermédiaire $Hg\,SO_4\,.\,H_2O$ ne prend pas naissance en présence de solutions à 50°. Il faut nécessairement que le point d'intersection de III et IV (25°), quand la température s'élève, se déplace vers la gauche, de manière que la courbe relative à $Hg\,SO_4\,.\,H_2O$ est complètement enveloppée à 50° de la branche du $Hg\,SO_4$ et est devenue instable. La faible différence de direction entre III et IV à 25° montrait déjà la possibilité de cette modification. Il faut ici encore que dans les toutes premières portions de la branche I les compositions des solutions saturées de HgO, de $3\,HgO.SO_3$ et celles des solutions intermédiaires soient toutes accumulées à l'origine. C'est ce que j'ai déjà brièvement fait voir lors de la discussion de l'isotherme de 25°.

Quelques-unes des observations de M. Le Chatelier ont été faites à 50° (voir p. 244), et s'accordent bien avec les

miennes. Elles donnent toutes des points à l'origine de la branche I.

Les branches I et II, ainsi que II et III se coupent; les compositions des solutions aux points d'intersection sont

$$92{,}2\,H_2O \sim 5{,}6\,SO_3 \sim 2{,}2\,HgO \quad \text{et} \quad 91{,}5\,H_2O \sim 6{,}4\,SO_3 \sim 2{,}2\,HgO.$$

Ce sont les seuls équilibres stables complètement hétérogènes à 50°. Les phases solides sont dans le premier cas le turbith $+ 3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O$ et dans le second $3\,HgO\,.\,2\,SO_3\,.\,2\,H_2O + Hg\,SO_4$.

De même que la branche I montrait à 25° une certaine tendance à fournir un prolongement instable, je vis aussi à 50° que les branches I et III peuvent se prolonger en les branches Ia et IIIa. Cependant on ne saurait indiquer avec certitude les circonstances ici en jeu. De plus au point d'intersection des branches I et III on trouve la solution en présence de turbith et $Hg\,SO_4$ comme phases solides, et il y règne la composition $91{,}2\,H_2O \sim 6{,}3\,SO_3 \sim 2{,}5^6\,HgO$.

Le raisonnement indiquera, ici comme à propos de la précédente isotherme, ce qui doit arriver quand la concentration change.

3. **Influence des variations de température sur les systèmes.** Comparons la position des isothermes de 25° et de 50° (fig. 5) à celle des points correspondant aux combinaisons solides (fig. 7). Il est clair que ces combinaisons doivent se déposer, quand on chauffe, des solutions capables de coexister avec le turbith ou avec $HgSO_4$. Les observations de M. Le Chatelier [1]) sur des solutions de turbith à 100° montrent que la diminution de la solubilité continue encore à se faire sentir quand la température s'élève davantage. Ce qui est d'accord avec ces faits, c'est que, d'après M. Le Chatelier,

---

[1]) *Compt. rend.* T. 98, p. 675, 1884.

quand on dissout le turbith dans l'acide sulfurique dilué, il y a dégagement de chaleur, et que ce dégagement change peu avec la concentration de l'acide (toujours sur la branche I fig. 5). Le même résultat ressort des déterminations plus récentes de M. Varet[1]): 1 mol. de turbith + 25 H_2SO_4 (en solution de 1 mol. H_2SO_4 par deux litres), développe + 9,1 Cal.; 1 mol. $HgSO_4$ + H_2SO_4 (en solutions renfermant respectivement 1 mol. H_2SO_4 par 2 et 4 litres) développe en moyenne + 4,6 Cal. On obtient dans l'un et l'autre cas une solution non saturée en HgO, renfermant environ 1 mol. SO_3 sur 99 mol. H_2O, solution appartenant donc au domaine situé sous la portion initiale de la branche I. Je n'ai pu trouver de données relatives au dégagement de chaleur quand $Hg\,SO_4$ est dissous dans l'acide concentré (ce qui pourrait donner une solution des branches III ou IV). Il est aisé d'observer qu'une solution de $Hg\,SO_4$ saturée à la température ordinaire, dans l'acide sulfurique, quand celui-ci ne décompose pas le sel, se trouble à l'élévation de température. On voit également qu'une solution de turbith dans l'acide sulfurique dilué, saturée à la température ordinaire, dépose du turbith quand on chauffe. Cela arrive spécialement quand on a fait croître insensiblement la teneur en acide, arrivant ainsi, à la température ordinaire, sur une branche instable (telle que Ia de l'isotherme de 25 °), sur laquelle la distance de ces diverses portions de courbe à différentes températures est la plus grande.

Contrairement à ce qui a lieu pour les solutions précédentes, on voit dans la fig. 5 que les solutions qui ne décomposent pas $3\,HgO.\,2\,SO_3.2\,H_2O$ s'enrichissent en ce sel quand

---

[1]) *Compt. rend.* T. 119, 1894, p, 684. On sait que la relation entre la chaleur de dissolution et la solubilité, dont on fait usage ici, ne s'applique que si l'on prend la chaleur de dissolution dans une solution presque saturée. Il est probable que lors du passage à cette solution il n'y aura pas changement de signe.

on élève la température La solution la plus concentrée de M. Ditte, à 12°, (*d* dans la fig. 5) se trouve en équilibre avec deux phases solides (turbith et $3\ HgO.\ 2\ SO_3.\ 2\ H_2O$). C'est ce que j'ai pu confirmer en constituant la solution à partir de ses éléments. Il en résulte d'abord que la portion de courbe II doit occuper à 12° une position notablement plus basse encore qu'à 25°; et ensuite, que la chaleur de dissolution de $3\ HgO.\ 2\ SO_3.\ 2\ H_2O$ doit être négative. L'étendue de la portion d'isotherme relative à ce corps diminue quand la température s'élève; il pourra donc aisément se faire que cette portion disparaît complètement à une température supérieure à 50° et qu'il ne reste plus, comme combinaisons susceptibles d'existence, que le turbith et $Hg\ SO_4$, sous forme de phases solides.

Et quant aux phases solides elles mêmes: quand des solutions, en équilibre à 25° avec $HgSO_4.H_2O$, sont chauffées pendant quelque temps à 50° (ou au-dessus) avec ce sel, il y a une transformation nettement appréciable. Les cristaux, transparents jusqu'ici, deviennent opaques (métamorphose en $Hg\ SO_4$). Si l'on chauffe l'hydrate $3\ HgO.2\ SO_3.2\ H_2O$ avec une solution, dans laquelle il peut exister à température ordinaire, on voit l'hydrate (suivant la composition initiale de la solution) ou bien demeurer inaltéré, ou bien devenir opaque et blanc (métamorphose en $HgSO_4$) ou jaune (turbith). Cela concorde avec ce qu'on peut déduire des courbes.

MM. Ditte et Le Chatelier n'ont étudié qu'un domaine limité, la branche I, et n'ont pas compris les conditions dont dépend la forme d'une pareille isotherme de dissolution. Aujourd'hui, grâce à la règle des phases et une représentation graphique appropriée, on a obtenu une idée d'ensemble parfaitement nette du domaine entier.

Je me propose de vérifier une fois de plus que cette méthode, indépendamment de toute hypothèse, est propre à faire embrasser avec une évidence frappante toutes les transformations possibles dans un pareil système. J'examinerai à cet effet, et pour terminer, ce qui arrive quand on met les di-

verses phases solides en contact avec l'acide sulfurique de concentration diverse ou avec l'eau

4. Réactions entre les phases solides et les solutions d'acide sulfurique. Nous avons vu que p. ex. à 25° il y a trois et à 50° deux liquides de teneur absolument déterminée en HgO, SO_3 et H_2O, avec lesquels peuvent chaque fois se trouver en équilibre deux combinaisons solides de ces constituants. M. Ditte parlait de son côté d'un acide sulfurique limite (67 gr. SO_3 dans 1 l.), qui ne décompose ni le turbith, ni un sulfate blanc (et non $Hg\,SO_4$, comme le croyait l'auteur). C'est ce que font au contraire un acide respectivement plus concentré et plus dilué. Mais si l'on envisage les choses de plus près, on trouve que l'on ne peut prendre comme „limite" un acide d'une seule concentration déterminée, mais que diverses concentrations d'acide comprises entre deux limites plus ou moins écartées suffisent à cette condition. C'est un fait que l'on ne pouvait nullement prévoir d'avance.

Examinons en premier lieu la fig. 8, dans laquelle *A*, *B* etc. représentent les combinaisons solides, tout comme dans la

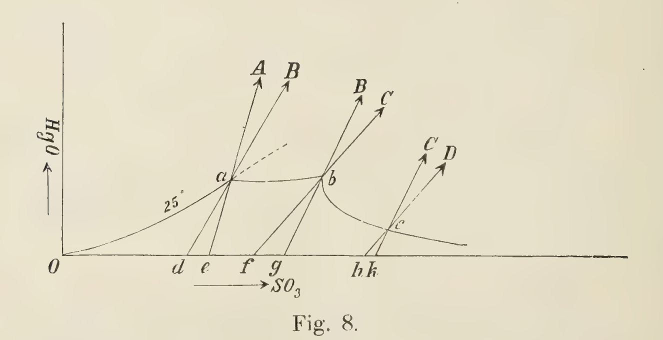


Fig. 8.

fig. 7. Rappelons que *A* et *B* peuvent être en équilibre avec du liquide *a*, *B* et *C* avec *b*, *C* et *D* avec *c*.

Si l'on joint *A* à *a* et si la droite prolongée coupe l'axe de SO_3 en *e*, tout acide sulfurique, d'une concentration comprise entre zéro et *e*, mis en contact avec *A* solide, dissoudra une portion de ce sel pour former une solution saturée de la courbe *Oa*. Joignons maintenant *B* à *a* et *b*, *C* à *b* et *c* et *D* à *c*, les droites prolongées iront couper l'axe de SO_3 en *d*, *f*, *g*, *h* et *k*. On a ainsi, d'accord avec ce qui précède: un acide compris entre *d* et *g* dissout la combinaison *B* et donne une des solutions *ab*; un acide compris entre *f* et *k* dissout la combinaison *c* et donne une des solutions *bc*; un acide situé à droite de *h* dissout la combinaison *D* pour donner les solutions appartenant à la portion de courbe à la droite de *c*. D'où il résulte que

dans	un	acide	compris	entre	*d*	et	*e*,	tant	*A*	que	*B*
"	"	"	"	"	*f*	"	*g*,	"	*B*	"	*C*
"	"	"	"	"	*h*	"	*k*,	"	*C*	"	*D*

peuvent se dissoudre sans décomposition.

On ne peut donc, avec M. Ditte, parler d'une seul acide sulfurique limite, qui ne décompose ni turbith ni $HgSO_4$ (ou mieux $3\,HgO.\ 2\,SO_3.\ 2\,H_2O$). Cette propriété revient à une série d'acides.

Dans le système que nous avons étudié: HgO, SO_3, H_2O (à 25° et à 50°), on voit des points *a* ou *b* ou *c* les droites *A B*, *B C* ou *C D* sous des angles extrêmement petits, et les distances *de*, *fg*, *hk* sont donc extrêmement petites. Ceci ne doit pas évidemment être le cas pour d'autres systèmes quand les points *a*, *b*, *c*, etc. sont moins rapprochés de l'axe de l'acide.

5. Les phases solides et l'eau. L'observation bien connue, que $HgSO_4$ n'est pas soluble sans décomposition dans l'eau à la température ordinaire, se dégage immédiatement de la fig. 5. Toute solution, issue de $Hg\,SO_4$ et d'eau sans décomposition, devrait renfermer autant de groupes HgO que de groupes SO_3. Le lieu géométrique de ces solutions est une droite (*a* fig. 5), joignant l'origine au point *D* (fig. 7), c'est-

à-dire dans le cas présent la bissectrice de l'angle des deux axes. Cette droite *a* ne coupe pas la branche IV, la portion de la courbe de solution sur laquelle on trouve $HgSO_4$ comme phase solide. On voit l'analogue dans la figure pour les autres combinaisons solides, à condition que l'on joigne l'origine aux points qui représentent ces phases solides.

On arrivera sans peine, par des constructions graphiques appropriées, à déterminer la série successive d'états qui se réalisent quand on ajoute de l'eau à $Hg\,SO_4$ ou à d'autres phases solides.

On trouve dans les traités de chimie une grande quantité de corps analogues, de sels, dont on rapporte qu'ils se décomposent à la température ordinaire ou souvent quand on les chauffe en solution aqueuse. Ils se décomposent en déposant des sels basiques, tandis que l'acide qui prend naissance reste en solution [1]).

Il est à désirer que l'on fût renseigné pour tous les sels, de la manière dont je l'ai fait pour $Hg\,SO_4$ (mais à quelques rares températures seulement), sur l'équilibre entier à diverses températures entre l'eau et les oxydes acide et basique qui constituent le sel. On saurait alors complètement à quoi s'en tenir au sujet des diverses phases solides, formées de trois constituants, et sur les circonstances dans lesquelles elles peuvent prendre naissance. Les données vagues que l'on rencontre encore si souvent aujourd'hui, relativement à la formation de combinaisons pareilles et à leurs métamorphoses les unes dans les autres, finiraient alors par disparaître et faire place à un corps de doctrines harmonieux et facile à embrasser.

On verrait alors que pour bien des sels, de même que plus haut pour $Hg\,SO_4$ à 25°. la droite qui dans la représentation graphique de l'équilibre joint l'origine au point exprimant la

---

[1]) La décomposition bien connue par l'eau des sels de *Sb* et *Bi* ainsi que de ceux de *Hg*, surtout le rôle rempli par l'eau dans cette décomposition, a déjà été employé par H. Rose (*Pogg. Ann* Bd. 82, 1851, p. 545), quand il s'est efforcé de remettre en honneur les idées trop négligées de Berthollet sur l'action de masse.

composition du sel normal, ne coupe pas la branche de la courbe des solubilités correspondant aux solutions, capables de coexister avec le sel normal seul Les sels pour lesquels ceci se réalise sont décomposés par l'eau dans le domaine de température où la règle précédente se vérifie. Or, à chaque température correspond en général une autre isotherme de solubilité; l'intersection en question peut donc avoir lieu au-dessus ou au-dessous d'une température déterminée. Elle pourrait aussi s'opérer entre deux températures déterminées p ex., et non au-dehors. Des recherches systématiques sur les divers sels à des températures très différentes, recherches du même genre que la présente étude, feraient découvrir bientôt des exemples de ces divers cas.

Ce que l'on n'avait pas encore complètement étudié dans le cas des sels simples l'a été pour l'équilibre entre les sels doubles et l'eau. Si l'on choisit les deux sels simples dont se compose le sel double, avec l'eau comme troisième constituant, l'analogie saute aux yeux. Les règles générales de l'équilibre dans ce cas ont été données par M. Bakhuis Roozeboom [1]; M. Schreinemakers [2]) a fait une revue d'ensemble de nos connaissances sur ce domaine, qu'il a en même temps augmentées par une étude sur l'équilibre entre KI, PbI_2 et l'eau. Ce travail a permis de vérifier bien des faits prévus au moyen de la règle des phases.

§ 4.

Causes de la forme de la courbe d'équilibre dans le cas présent et des cas analogues. Influence de l'hydrolyse.

Les déterminations de la solubilité dans un système de trois constituants conduisent à la définition des équilibres hétérogènes entre plusieurs phases, auxquels on peut appliquer la

---

[1]) *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, T. 6, 1887, p. 333.

[2]) *Zeitschrift f. physik. Chem.*, T.9, 1892. p.57. — *Arch. Néerl.* T.XXVI, p.179.

règle des phases. Celle-ci permet de prévoir les divers points de l'isotherme quand le nombre des phases varie. Mais cette règle n'apprend rien quant au trajet de la courbe d'équilibre quand le nombre des phases ne change pas. Les données expérimentales ne peuvent être interprétées qu'au moyen d'hypothèses auxiliaires sur les processus qui s'accomplissent en phase homogène Si l'eau joue le rôle d'un des constituants, comme dans le cas ci-dessus, on pourra tâcher de s'y prendre en se laissant guider par ce que l'on sait de l'état des solutions d'électrolytes.

Dans le cas ici examiné, et dans d'autres analogues, l'état des choses dans la solution n'est pas si simple. On ne pourra essayer de mettre les phénomènes d'accord avec les idées acquises qu'en admettant dans la solution plusieurs espèces d'ions. Or, des hypothèses pareilles n'ont jamais été autrement mises à l'épreuve, et ces tentatives d'explication pourraient donc sembler prématurées. Aussi ne m'en occuperai-je pas davantage. Cependant j'ai cru devoir insister sur l'action décomposante de l'eau, pour montrer qu'elle peut être envisagée comme un phénomène d'hydrolyse [1]).

Un million de litres d'eau renferment environ un gramme équivalent des ions *H* et *OH* Cette quantité est faible il est vrai, mais souvent d'une influence considérable. Il n'en est pas ainsi toutefois dans les solutions de sels formés d'un acide „puissant" et d'une base „puissante". Dans une solution diluée de *K Cl*, il restera quelques ions *H* et *OH* à côté d'ions *K* et *Cl*; mais ils n'entrent pas en combinaison, car l'*H Cl* et le *KOH* formés, étant une base et un acide „puissants", sont également ionisés en majeure partie. D'autre part, si l'acide ou la base dont la combinaison donne naissance au sel sont „faibles", c'est à dire sont peu ionisés dans l'eau, les quelques ions *OH* se combineront aux ions métalliques, ou les quelques ions *H*

---

[1]) Ceci se rattache aux considérations de M. Ostwald: *Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie*, p. 62.

aux ions de radical acide. Le nombre des ions *OH* est diminué dans le premier cas, celui des ions *H* dans le second Mais le produit de la concentration des ions *H* et celle des ions *OH* est dans un rapport constant à la concentration des molécules d'eau, laquelle est invariable Il faut donc que la diminution des ions *OH* provoque l'augmentation des ions *H*, ou inversément que la diminution des ions *H* entraîne l'augmentation des ions *OH*. En d'autres termes, dans le premier cas la solution a une réaction „acide" et dans le second cas „alcaline".

Voilà quels sont théoriquement les deux seuls cas qui se présentent, même chez les sels formés d'un acide fort et d'une base forte. Ici encore en effet il y aura toujours quelques ions *H* et *OH* de l'eau qui pourront entrer en combinaison avec d'autres ions (à moins que par hasard la constante d'ionisation de l'acide formé et de la base formée soit identique). Et ces deux espèces d'ions ne seront certainement pas de même nombre. Il doit donc y avoir une différence dans le nombre des ions *H* et *OH*. En réalité, la solution n'est plus „neutre", sans qu'on puisse en déduire que nous ayions à notre disposition les moyens de toujours démontrer ce fait. Cela n'est le cas que si le sel présentant l'action que je viens de décrire est formé d'une base et d'un acide différant beaucoup par le degré d'ionisation. Aussi voyons-nous que les sels à acide faible et base puissante ont une réaction alcaline en solution aqueuse (sels alcalins des acides prussique, carbonique, sulfhydrique, silicique, etc.), et qu'inversément les sels à acide puissant et base faible ont une réaction acide (p. ex. le sulfate d'aluminium, le sulfate de cuivre, etc.).

L'action hydrolysante des molécules d'eau ionisées continue jusqu'à ce que la combinaison „faible" ou peu ionisée, acide ou base, ait prise une concentration telle, que l'équilibre soit atteint entre les molécules non décomposées et les ions constituants. Dans une solution de KCN p. ex. il se forme des molécules HCN aux dépens des ions CN et des ions H de

l'eau. De nouvelles molécules H_2O sont décomposées pour reformer les ions H perdus. L'HCN se reforme, et continue à se former jusqu'à ce qu'enfin le quotient des concentrations,

$$\frac{\text{Molécules } HCN}{\text{Produit des ions } H \text{ et } CN}$$

ait pris une valeur déterminée, en fonction de la concentration des solutions et de la constante d'ionisation de HCN.

Les cas que j'ai rappelés ici ne sont pas des plus compliqués. Il peut en effet se faire que l'action hydrolysante de l'eau mette en liberté une quantité d'acide ou de base qui, tout en étant toujours extrêmement faible, soit cependant supérieure à la solubilité de cet acide ou de cette base dans l'eau. Le corps formé se dépose alors et il n'en reste en solution que la quantité tolérée par la solubilité propre. Nous avons vu plus haut et illustré par un exemple (solution de KCN) que l'action des ions H ou OH de l'eau se fera encore sentir maintenant (aussi longtemps que la combinaison en question se sépare) jusqu'à ce qu'ait pris naissance un équilibre déterminé entre les concentrations des molécules non décomposées de la combinaison difficilement soluble et la concentration de leurs ions constituants. La décomposition est en géneral plus complète que si le corps formé restait en solution.

La faible solubilité dans l'eau d'un si grand nombre d'oxydes basiques fait que beaucoup de sels métalliques dissous dans l'eau précipitent une combinaison de moindre teneur en acide que le sel normal original. On trouve de même des exemples des cas qu'il se sépare une combinaison renfermant moins de base, de manière que la solution doit renfermer de la base libre.

La bibliographie nous offre de nombreux exemples de précipitation par l'eau, surtout de composés basiques Ici se range la décomposition de $HgSO_4$. Quand on verse une grande quantité d'eau sur ce sel, il faut d'abord qu'une certaine quantité, quelque faible qu'elle soit, passe en solution sans s'altérer, mais en se décomposant partiellement en ses ions. Mais aussitôt commence l'action hydrolysante de l'eau; des

ions Hg et OH s'unissent; cependant ils ne peuvent se trouver combinés dans la solution qu'en très petite quantité. Les ions SO_4 et H demeurent (quand la dilution est forte) à l'état d'ions Or, ce n'est pas la base elle même qui se séparera (ou plutôt l'oxyde basique retenant de l'eau à l'état colloïde); mais des groupes SO_3 seront entraînés, et de telle manière que $3\,HgO.SO_3$ se précipitera. La nature de la combinaison qui se déposera dans le cas d'un autre sel doit dépendre des solubilités des diverses combinaisons possibles et de la concentration des solutions. En effet, déjà $Hg\,SO_4$ a montré que non une grande quantité, mais très peu d'eau pourrait provoquer la précipitation d'un autre corps, moins difficilement soluble ($3\,Hg\,O.2\,SO_3.2\,H_2O$). Plus est grande la quantité relative d'eau, et plus il devient probable qu'il se formera les combinaisons les plus basiques. Cette quantité, dans le cas de la naissance de l'oxyde basique lui même (p. ex. HgO aux dépens de $Hg\,SO_4$ à température ordinaire), peut devenir si considérable que la concentration devient réellement incapable de mesure.

Je dois de nouveau à M. Bakhuis Roozeboom maint conseil précieux, à propos de cette étude, faite en partie au Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université de Leyde, en partie au Laboratoire de Chimie de l'Ecole royale militaire de Bréda.

SUR LES CARACTÈRES QUI DÉCIDENT DE L'ALLURE DE LA COURBE DE PLISSEMENT DANS LE CAS D'UN MÉLANGE DE DEUX SUBSTANCES.

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Quand, pour un mélange de deux substances, la température et la pression ont été élevées, au point que la composition et la densité sont devenues les mêmes pour les deux phases coexistantes, on donne à la ligne qui traduit la relation entre ces valeurs de τ et p, pour une composition variable, le nom de „ligne de plissement". Ce nom est justifié par cette circonstance, qu'un mélange atteint cet état lorsque son volume et sa composition sont déterminés par le point de plissement de la surface ψ [1]).

Bien qu'il ne soit pas possible de donner une équation générale pour cette ligne, la théorie permet cependant de déduire l'équation différentielle sous une forme telle, que les principales particularités peuvent être prévues, et qu'elle permet d'établir l'allure de cette ligne, dans le cas où les observations ne la déterminent pas avec certitude.

Cette équation différentielle a la forme simple que voici:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{\dfrac{\partial^2 \eta}{\partial x^2_{p\tau}}}{\dfrac{\partial^2 V}{\partial x^2_{p\tau}}} \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. XXIV, p. 55.

Dans cette équation p, τ et x représentent la pression, la température et la composition de la phase, et η l'entropie [1]).

On l'obtient de la même manière que les équations A (l. c. p. 15), toutefois en considérant aussi τ comme variable; on la tire donc de

$$\left\{V_2-V_1-(x_2-x_1)\left(\frac{\partial V}{\partial x_1}\right)_{p\tau}\right\}dp=\left\{\eta_2-\eta_1-(x_2-x_1)\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_1}\right)_{p\tau}\right\}d\tau$$
$$+(x_2-x_1)\frac{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2}-\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial V_1\partial x_1}\right)^2}{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2}}\,dx_1 \quad . \; . \; (2)$$

Au point de plissement le facteur de dx_1 est nul pour une double raison, — d'abord parce que le point est situé sur la ligne spinodale, et que par conséquent $\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial V_1^2}=\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1\partial V_1}\right)^2$ — et ensuite parce que $x_2=x_1$. Si donc on écrit $\frac{dp}{d\tau}=$

$$\frac{\eta_2-\eta_1-(x_2-x_1)\left(\dfrac{\partial\eta}{\partial x_1}\right)_{p\tau}}{V_2-V_1-(x_2-x_1)\left(\dfrac{\partial V}{dx_2}\right)_{p\tau}}$$

, et que l'on tient compte de ce que $V_2=V_1$ et $\eta_2=\eta_1$, on obtient l'équation (1).

Nous allons la mettre sous une autre forme en éliminant $\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}_{p\tau}$

De
$$\tau\,\partial\eta=d\varepsilon+p\,dV-\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{v\tau}dx$$

nous déduisons

$$\tau\,\frac{\partial\eta}{\partial x_{p\tau}}=\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x}\right)_{p\tau}+p\,\frac{\partial V}{\partial x_{p\tau}}-\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{v\tau}$$

et

$$\tau\,\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2_{p\tau}}=\left(\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial x^2}\right)_{p\tau}+p\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}-\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\frac{\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V}\right)^2}{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial V^2}}\right\}.$$

[1]) Pour les autres notations, voir ma Théorie mol. *Arch. Néerl.*, T. XXIV.

Pour des points situés sur la ligne spinodale le dernier terme s'annule et l'équation (1) peut donc s'écrire:

$$\tau \frac{dp}{d\tau} - p = \frac{\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right)_{p\tau}}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (3)$$

Il est avantageux de transformer aussi $\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right)_{p\tau}$; de

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_{p\tau}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_{v\tau}} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}\right)_{x\tau} \frac{\partial V}{\partial x_{p\tau}}$$

il résulte que

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right)_{p\tau} = \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right)_{v\tau} + 2\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{p\tau} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2_{x\tau}}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2_{p\tau} +$$
$$+ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}\right)_{x\tau}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}$$

et (3) devient donc

$$\tau \frac{dp}{d\tau} - \left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial V_{x\tau}}\right) =$$
$$= \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2_{p\tau} + 2\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{p\tau} + \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right)}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}} \quad \ldots . (4)$$

Il n'est pas difficile de prouver que $p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial V_{x\tau}}$ donne la valeur de $\tau \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_x$, quand on entend par $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_x$ la valeur qu'aurait le rapport $\frac{dp}{d\tau}$, si l'on pouvait considérer la substance à l'état de phase critique comme n'étant pas séparable, et ayant donc une tension de vapeur tout comme une substance simple.

Les quantités $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}$, $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial V}$ et $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}$ sont, comme $\varepsilon = -\frac{\alpha_x}{V}$,

de la forme $-\frac{2\,\alpha_x}{V^3}$, $\frac{\frac{\partial \alpha_x}{\partial x}}{V^2}$ et $-\frac{\frac{\partial^2 \alpha_x}{\partial x^2}}{V}$ et ne peuvent donc jamais devenir infiniment grandes, — d'ailleurs ce n'est que dans des cas exceptionnels qu'elles s'annulent

Les points particuliers qu'offre la ligne de plissement doivent donc pouvoir être expliqués par les valeurs particulières que peuvent prendre $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{pr}$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{pr}$. Il est donc nécessaire de trouver des règles pour ces valeurs aux points de plissement. En général, la ligne d'égale pression est tangente à la ligne spinodale au point de plissement (l. c. fig. 5). Il n'y a d'exception que lorsque la ligne spinodale a un point double [1]). Dans ce cas un pli se dédouble en deux autres, ou inversément — et la ligne d'égale pression passe comme troisième branche par le point d'intersection de la ligne double, parallèlement à la direction limite des droites qui joignent deux nœuds. Si, pour un moment, nous laissons cette exception de côté, nous pouvons montrer que la ligne d'égale pression est toujours courbée de telle manière qu'elle enveloppe le pli. Si donc le point de plissement est du côté des petits volumes, $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{pr}$ est positif; et réciproquement — le passage de positif à négatif s'effectuant par l'infini.

La démonstration de ce théorème relatif à la valeur de $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{pr}$ peut être donnée de différentes manières. Entre autres, on déduit de $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{pr} = -\frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial V}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}}$, qu'en tout point de la ligne spinodale

[1]) Voir D. J. Korteweg: Sur les points de plissement. *Arch. Néerl.* T. XXIV, p. 77.

$$-\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_p \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}\right)^2 = \frac{\partial \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2 \right\}}{\partial V_{x\tau}}$$

Si maintenant le point de plissement se trouve du côté des petits volumes, pour une valeur un peu plus petite de V l'expression $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2$ est positive; cette fonction diminue donc avec V, et par conséquent $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}$ est positif.

Le passage $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau} = \infty$ a donc lieu lorsque le point de plissement n'est situé ni du côté des petits volumes, ni du côté des grands, et par conséquent lorsque une droite, parallèle à l'axe des V, est tangente à la ligne spinodale au point de plissement. Dans ce cas on a aussi $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{p\tau} = \infty$.

Mais le rapport $\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2_{p\tau}}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}}$, qui est égal à $-\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_{p\tau}}{\left(\frac{\partial^2 x}{\partial V^2}\right)_{p\tau}}$ reste nul aussi longtemps que $\left(\frac{\partial^2 x}{\partial V_2}\right)_{p\tau}$ a une certaine valeur positive of négative.

Appliquons ceci à l'équation (4); nous voyons alors que, pour une telle position du point de plissement, la valeur de $\frac{dp}{d\tau}$ pour la ligne de plissement est égale à $\left(\frac{dp}{d\tau}\right)_x$.

Répondons maintenant d'abord à cette question: dans quels cas le point de plissement sera-t il ainsi situé? Comme la ligne d'égale pression est alors parallèle à l'axe des V, la valeur de $\frac{dp}{dV}$ sera nulle, ou bien $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2_{x\tau}} = 0$, à quoi nous pouvons à coup sûr immédiatement ajouter $\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3_{x\tau}} = 0$. Nous en tirerons cette conséquence que dans ce cas particulier le mélange devra satisfaire aux mêmes conditions qu'un corps simple pour qu'il

soit dans l'état critique. Mais comme il faut aussi $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2$, deux cas peuvent se présenter: 1°. $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$, 2°. $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$.

Le deuxième cas se présente aux bords de la surface ψ, donc pour les substances composantes elles-mêmes Le premier cas n'est possible que si, pour une même température donnée, il existe des mélanges à tension maxima ou minima (l. c. pp. 22 et 23). La condition trouvée à l'endroit indiqué peut s'écrire $\frac{\int_{v_1}^{v_2} \frac{\partial p}{\partial x_{v\tau}} dV}{V_2 - V_1} = 0$, et si V_1 se rapproche de V_2, la valeur limite est égale à $\frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$.

Dans ce cas nous concluons donc que la ligne, qui pour toutes les températures donne la tension maxima ou minima, doit avoir à son extrémité un élément commun avec la ligne de plissement [1]).

Pour une substance simple on n'a pas $\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2_{p\tau}}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}} = 0$, parce que l'on ne peut pas dans ce cas admettre que $\frac{\partial^2 x}{\partial V^2}_{p\tau}$ soit différent de zéro. Aux extrémités des lignes de plissement on trouve alors

$$\tau\left(\frac{dp}{d\tau} - \frac{dp}{d\tau_x}\right) = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2} \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)}{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2} - \frac{1}{MRT}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2} \quad \ldots\ldots (5).$$

---

[1]) Cette conclusion pouvait être déduite immédiatement de considérations géométriques, en tenant compte de ce que la ligne de plissement aussi bien que la ligne des tensions maximales appartiennent au contour apparent de la surface p, τ, x sur le plan $p\tau$.

Si donc la composition, pour laquelle liquide et vapeur auraient la même constitution, composition qui du reste varie avec la température, s'était déplacée jusqu'à l'un des corps simples, alors, mais alors seulement, il se pourrait que la ligne de plissement fût tangente à son origine à la ligne $p\,\tau$ pour cette substance simple.

Nous avons ainsi examiné un des points remarquables de la ligne de plissement; nous avons montré que, là où elle rencontre la ligne des tensions maxima ou minima, elle est tangente à celle-ci, et la termine.

Un deuxième point remarquable se présente lorsque $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau} = 0$. Ceci n'a lieu que lorsque un pli se sépare en deux, ou bien lorsque deux plis se confondent en un point, c'est-à-dire s'il y a des compositions telles que la température de plissement soit située en dehors des températures critiques des deux substances composantes.

Lorsqu'un pli se segmente, il faut donc que la ligne d'égale tension, passant par le point où la séparation commence, présente en ce point un point d'inflexion. On pourrait déjà déduire ce théorème de ceci, que, lorsque la séparation a eu lieu, la ligne est remplacé par deux autres de courbures opposées. La ligne unique ne peut donc avoir, au moment où elle se subdivise, de courbure ni dans un sens ni dans l'autre.

Analytiquement on le démontre en remarquant que si $f = 0$ est l'équation de la ligne spinodale, pour une ligne spinodale qui se subdivise, on a: $\frac{\partial f}{\partial V} = 0$ et $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$.

Nous avons trouvé plus haut:

$$-\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V_2}\right)^2 = \frac{\partial f}{\partial V}$$

A côté de cette équation nous pouvons écrire la suivante, que l'on obtient en permutant d'un côté x et V, d'un autre côté p et $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{v\tau}$:

$$-\left(\frac{\partial^2 x}{\partial V^2}\right)_{q\tau}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)^2=\frac{\partial f}{\partial x} \qquad \left(\text{avec } q=\frac{\partial \psi}{\partial x_{v\tau}}\right).$$

Au point de ramification on a donc ou bien $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{q\tau}=0$, ou bien $\left(\frac{\partial^2 x}{\partial V^2}\right)_{p\tau}=0$, car $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$ et $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$ ne peuvent pas (même exceptionnellement) s'annuler en même temps. Mais il n'est pas difficile de faire voir qu'au point de plissement on a: $\left(\frac{\partial^2 x}{\partial V^2}\right)_q=\left(\frac{\partial^2 x}{\partial V^2}\right)_p$.

De tout ceci il résulte que nous pouvons formuler le théorème inverse: $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}_{p\tau}=0$ indique un point de plissement.

De l'équation (4) résulte alors que $\frac{dp}{d\tau}=\infty$.

Les deux points remarquables dont nous venons de parler se rencontrent dans la ligne de plissement des mélanges de N_2O et C_2H_6, étudiés expérimentalement par M. Kuenen. Les expériences n'ont toutefois pu montrer que, au premier point remarquable, la ligne des tensions maximales est réellement tangente à la ligne de plissement, et qu'au second point la ligne de plissement a une tangente verticale. M. Kuenen croyait même à une discontinuité en ces deux points.

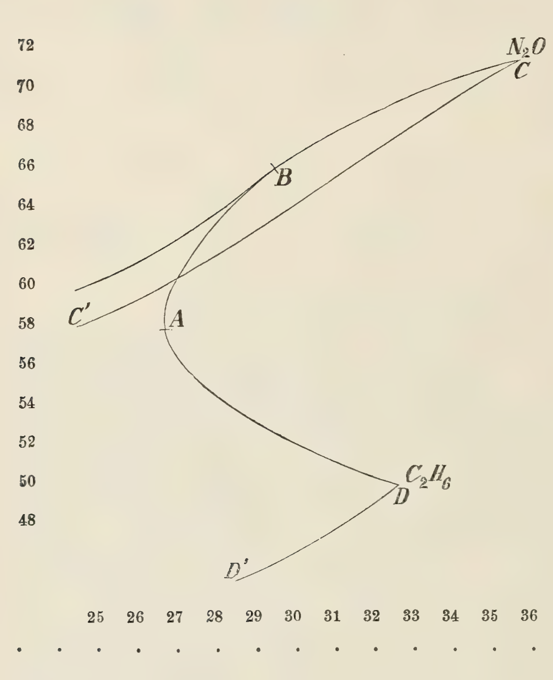
Si l'on avait quelque raison pour douter de l'exactitude des considérations théoriques, une recherche expérimentale devrait trancher la question, mais elle démontrerait à coup sûr la continuité de la ligne de plissement aux deux points considérés.

Je ferai encore remarquer en passant que, si la quantité a, introduite dans ma théorie d'un mélange, est indépendante de x, les calculs peuvent être poussés plus loin. Dans ce cas on trouve

$$\tau\frac{dp}{d\tau}-\left(p+\frac{\partial \varepsilon}{\partial V_{x\tau}}\right)=\frac{\tau^2 V^6}{8a^2(V-b)^2}\,\frac{1}{V-\frac{b_1+b_2}{2}}\times\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}.$$

Si $V = \frac{b_1 + b_2}{2}$, alors $\frac{dp}{dt} = \infty$; à quoi on arrive aussi en cherchant le point où le pli se segmente. Mais dans ce cas il s'agit d'une segmentation du pli longitudinal.

La figure ci-contre donne l'allure de la ligne de plissement, telle qu'elle a été observée par M. Kuenen et corrigée un peu d'après les considérations précédentes. Les lignes DD' et CC' représentent les tensions de vapeur saturée de $C_2 H_6$ et $N_2 O$. La courbe C B A D est la ligne de plissement. En A la tangente doit être verticale, et en B cette courbe est tangente à la ligne des tensions maximales.



Pour un corps simple $\frac{\tau}{p} \frac{dp}{d\tau}$ a, au point critique, la valeur 7; d'après les considérations précédentes il faut qu'il en soit de même pour le mélange au point B, et ce résultat est vérifié par l'expérience d'une manière satisfaisante.

En résumé, si nous remplaçons $\left(\frac{dV}{dx}\right)_p$ par $-\frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}}$,

l'équation (4) peut s'écrire:

$$\tau \frac{dp}{d\tau} - \left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial V_{\tau x}}\right) =$$

$$= \frac{\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}\left(\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2 - 2\,\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial V}\,\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\,\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} + \dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\left(\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}\right)^2}{-\dfrac{\partial f}{\partial V}}$$

ou encore:

$$\tau \frac{dp}{d\tau} - \left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial V_{x\tau}}\right) =$$

$$= \frac{\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}\,\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - 2\,\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial V}\,\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} + \dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\,\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}}{-\dfrac{\partial f}{\partial x}}\,\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V},$$

si nous tenons compte de ce que $\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p + \frac{\partial f}{\partial x} = 0$ au point de plissement.

On peut avoir maintenant

$$(a)\quad \frac{\partial f}{\partial V} = 0 \qquad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial x} \gtrless 0$$

$$(b)\quad \frac{\partial f}{\partial V} = 0 \qquad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0$$

$$(c)\quad \frac{\partial f}{\partial V} \gtrless 0 \qquad \text{et} \quad \frac{\partial f}{\partial x} = 0$$

Pour la discussion du cas (*a*) nous prendrons la seconde forme avec $\frac{\partial f}{\partial x}$ au dénominateur. Il faut maintenant que $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$ s'annule, et nous avons à considérer deux sous-cas:

$$(\alpha)\quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$$

$$(\beta)\quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$$

Dans le sous-cas (α) on a $\tau \frac{dp}{d\tau} = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}\right)_{x t}$, parce que $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial V} = 0$.

Dans le sous-cas (β) nous trouvons

$$\tau \frac{dp}{d\tau} - \left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial V_{xt}}\right) = \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2} \; \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial V}}{\lim. \frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}}$$

ou bien

$$\tau \frac{dp}{d\tau} - \left(p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial V_{xt}}\right) = - \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}}{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2} + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2 \lim. \frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)^2}}$$

Comme ce sous-cas (β) ne peut se présenter qu'au bord de la surface ψ, on a $\lim. \frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)^2} = - \frac{1}{MRT}$.

Considérons maintenant l'hypothèse (b), c.-à-d. que $\frac{\partial f}{\partial V} = 0$ en même temps que $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$, donc division de la ligne spinodale; alors ni $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$, ni $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$, ni $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}$ ne doivent être égalés à zéro, et par conséquent $\frac{dp}{d\tau} = \infty$.

Le troisième cas $\frac{\partial f}{\partial V} \gtrless 0$ avec $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ me paraît peu im-

portant; alors, au point de plissement, $\left(\frac{dV}{dx}\right)_p = 0$, et l'on trouve

$$\tau \frac{dp}{d\tau} = p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial V_{x\tau}} - \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v{}^2} \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}}{\frac{\partial^3 x}{\partial x^2 \partial V}}.$$

Si l'on donne à ε la valeur que je lui ai attribuée dans ma Théorie moléculaire, savoir

$$\varepsilon = - \frac{a_1 (1-x)^2 + 2 a_{12} x (1-x) + a_2 x^2}{V},$$

on peut mettre l'équation (4) sous la forme

$$\tau \left[\frac{dp}{d\tau} - \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_x\right] = -\frac{2a}{V} \frac{\left[\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{p\tau} - \frac{1}{2a}\frac{\partial a}{\partial x}\right]^2 + \frac{a_1 a_1 - a_{12}{}^2}{a^2}}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}}$$

Dans le cas où $a_{12}{}^2 < a_1 a_2$ on trouve la règle suivante: La ligne de plissement monte plus rapidement que la ligne des tensions de vapeur qu'aurait le mélange s'il n'était pas séparable en ses deux éléments, dans le cas où $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}$ est négatif — et moins rapidement dans le cas contraire.

Dans le cas $a_{12}{}^2 > a_1 a_2$ cette règle sera le plus souvent applicable, car l'expression

$$\left(\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial x_{p\tau}} - \frac{1}{2a}\frac{\partial a}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{a_1 a_2 - a_{12}{}^2}{a^2}\right)$$

sera le plus souvent positive.

SUR LES CONDITIONS CRITIQUES, OU DE PLISSEMENT, D'UN MÉLANGE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

L'équation différentielle de la ligne de plissement, donnée et discutée dans le précédent article, peut être trouvée d'une toute autre manière. Considérons un point de la ligne de plissement. Ce point représente la pression d'un mélange de composition determinée, pour une température et un volume donnés. Au point suivant les x, τ et V deviennent $x + dx$, $\tau + d\tau$ et $V + dV$; on a donc

$$\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{V\tau} \frac{dx}{d\tau} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{x\tau} \frac{dV}{d\tau} \quad . \; . \; . \; . \; (1)$$

ce qui peut encore s'écrire

$$\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{V\tau} \left(\frac{dx}{d\tau} - \left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_{p\tau} \frac{dV}{d\tau}\right) \quad . \; . \; . \; (2)$$

Puisque en un point de plissement $\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{x\tau} + \left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_{p\tau} \frac{\partial f}{\partial x} = 0$, l'équation (2) peut être transformée en

$$\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx} + \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{V\tau}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{V\tau}} \left(\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{V\tau} \frac{dx}{d\tau} + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{x\tau} \frac{dV}{d\tau}\right) \quad . \; (3)$$

Les deux points de la ligne de plissement sont des points d'une ligne spinodale, de sorte que l'on a à la fois $f = 0$ et $df = 0$; par conséquent

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx} + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{V\tau} \frac{dx}{d\tau} + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{x\tau} \frac{dV}{d\tau} = 0.$$

En substituant cette relation dans (3) on obtient:

$$\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx} - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{V\tau}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{V\tau}} \left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx} \quad . \; . \; . \; . \; . \; (4)$$

Pour donner à cette équation la forme à laquelle nous sommes arrivés précédemment, nous devons chercher l'expression de $\left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx}$. Or

$$f = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\right)^2$$

donne

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx} = \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial V^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial V} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V},$$

car de $d\psi = -\eta d\tau - p dV + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{V\tau} dx$ on tire $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \tau}\right)_{Vx} = -\eta$.

Et si nous tenons encore compte de ce que:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} = \tau \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial V} = \tau \frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial V} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}$$

et
$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2} = \tau \frac{\partial^2 \eta}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$$

nous trouvons

$$-\tau \left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial V} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}.$$

Substituant dans (4), nous obtenons comme précédemment

$$\tau \left(\frac{dp}{d\tau} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx}\right) = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial V} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}}{-\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{V\tau}}$$

L'équation (4) peut encore s'écrire

$$\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx} - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{x\tau}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{x\tau}} \left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx}$$

ou

$$\frac{dp}{d\tau} - \left(\frac{dp}{d\tau}\right)_{Vx} = - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}\right)^3}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}} \left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx} \quad \ldots\ldots (5)$$

La relation (5) me permet de formuler avec plus de précision le théorème que j'ai énoncé à la fin de l'article précédent. Ainsi: La ligne de plissement monte plus rapidement que la courbe des tensions, dans le cas où $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{p\tau}$ est négatif, bien entendu si $\left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx}$ reste constamment positif — ce qui revient à admettre que la stabilité d'une phase de plissement augmente à mesure que la température s'élève.

Que la dernière hypothèse ne se réalise pas pour une phase quelconque, cela n'empêche pas qu'elle puisse se réaliser pour tous les points d'une ligne spinodale, et à fortiori pour des points de plissement. Néanmoins, quelque vraisemblable qu'elle puisse paraître, cette hypothèse devrait encore être démontrée. Dans tous les cas, pour des valeurs de x très voisines de 0 ou 1, l'expression $\left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx}$ est positive, puisque pour ces valeurs mêmes cette expression est infiniment grande.

Du moment que l'on connaît la composition d'un mélange, toutes les autres conditions de l'état critique (état de plissement) sont déterminées. Les valeurs de p, V et τ sont purement fonctions de x, et, par conséquent, les $\frac{dp}{dx}$, $\frac{dV}{dx}$, $\frac{d\tau}{dx}$, $\frac{dp}{dV}$, $\frac{dV}{d\tau}$, et $\frac{dp}{d\tau}$ ont des valeurs bien déterminées. Si l'on pouvait trouver les fonctions $p = F_1(x)$ et $\tau = F_2(x)$, on saurait com-

ment les pression et température critiques dépendent de la composition.

C'est un fait digne de remarque, que parmi toutes ces relations, c'est $\frac{dp}{d\tau}$ qu'il est le plus facile de déduire. Il résulte de là que, si des observations précédentes ont conduit à des relations algébriques simples (comme la loi de Pawlewski, et d'autres), ces équations peuvent tout au plus être considérées comme approchées, et cela même dans des cas particuliers seulement.

La route à suivre pour arriver à ces relations peut être indiquée, et dans quelques cas, elle pourra fournir la réponse à des questions relatives à des points douteux.

Représentons par V, x et τ le volume, la composition et la température; ces quantités doivent d'abord vérifier l'équation de la ligne spinodale $f = 0$, et en second lieu l'équation

$$\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{x\tau}\left(\frac{dV}{dx}\right)_{p\tau}+\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{V\tau}=0$$

$$\text{ou}\quad \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{x\tau}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V}-\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{V\tau}\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}=0$$

$$\text{ou}\quad \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{x\tau}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{V\tau}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial V}=0$$

Nous avons ainsi deux équations auxquelles V, x et τ doivent satisfaire. Représentons les par $f = 0$ et $F = 0$

Par l'élimination de V on trouve τ en fonction de x, — par élimination de τ le volume critique en fonction de x, et par élimination de x, le volume critique en fonction de la température critique. Si donc on donne x, on connaît V et τ et par conséquent aussi p. Mais l'élimination en question il n'est pas possible de l'effectuer. Déjà l'équation $f = 0$ est très compliquée [1]), à fortiori l'équation $F = 0$.

Contentons nous de la connaissance des $\frac{d\tau}{dx}$ et $\frac{d\tau}{dV}$, et comme

[1]) Archives Néerl. T. XXIV, p. 48.

$\frac{dp}{d\tau} = \frac{\partial p}{\partial \tau_{Vx}} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{V\tau} \frac{dx}{d\tau} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{x\tau} \frac{dV}{d\tau}$, de la connaissance des $\frac{dp}{d\tau}$ ou $\frac{dp}{dx}$, etc.; nous avons

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \tau}\right)_{Vx} + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{V\tau} \frac{dx}{d\tau} + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{x\tau} \frac{dV}{d\tau} = 0$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{Vx} + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{V\tau} \frac{dx}{d\tau} + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{x\tau} \frac{dV}{d\tau} = 0$$

ou bien

$$\frac{d\tau}{\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial V} \\ \frac{\partial F}{\partial x} & \frac{\partial F}{\partial V} \end{vmatrix}} = \frac{dx}{\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial V} & \frac{\partial f}{\partial \tau} \\ \frac{\partial F}{\partial V} & \frac{\partial F}{\partial \tau} \end{vmatrix}} = \frac{dV}{\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial \tau} & \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial F}{\partial \tau} & \frac{\partial F}{\partial x} \end{vmatrix}}$$

Comme les points particuliers de la ligne de plissement correspondent à $\frac{\partial f}{\partial V} = 0$ ou $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$, ou encore aux deux conditions réunies, nous allons voir quelle est leur influence sur les valeurs de $\frac{\partial x}{\partial \tau}$ ou $\frac{\partial V}{\partial \tau}$.

Soit $\frac{\partial f}{\partial V} = 0$, alors $\frac{dx}{d\tau} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial \tau}}{\frac{\partial f}{\partial x}}$. Dans ce cas la valeur de $\frac{dx}{d\tau}$ peut être tirée de l'équation de la ligne spinodale seule; la valeur de $\frac{dV}{d\tau}$ s'obtient au moyen de la relation $F = 0$. On trouve ainsi $\frac{dV}{d\tau} = \frac{\frac{\partial f}{\partial \tau}\frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial F}{\partial \tau}}{\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial F}{\partial V}}$. Cette valeur de $\frac{dV}{d\tau}$ n'est pas infiniment grande, car $\frac{\partial f}{\partial x}$ est supposé différent de zéro et $\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial^2 f}{\partial V^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2}$ non plus n'est pas nul.

Ensuite

$$\tau \frac{dx}{d\tau} = - \frac{\tau \frac{\partial f}{\partial \tau}}{\frac{\partial f}{\partial x}} = \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} - 2\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial V}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} - 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^2 \partial V}}$$

Dans le cas d'une tension maxima ou minima $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$ et $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}$ sont nuls en même temps, de sorte que

$$\tau \frac{dx}{d\tau} = \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V^2}} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (6)$$

Il est facile de montrer que cette dernière équation revient à la suivante

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial x}\frac{dx}{d\tau} + \frac{\partial^2 p}{\partial V \partial \tau} = 0 \quad . \ . \ . \ . \ . \ (7)$$

ou bien

$$d\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right) = d\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}\right) = 0$$

Si donc on prend x comme abscisses et que l'on porte $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$ en ordonnées, on obtient une courbe à ordonnée positive pour tous les points qui correspondent aux états de plissement, par ce que $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} = \frac{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}$; mais nulle au commencement et à la fin, et de plus tangente à l'axe des x pour la valeur de x qui correspond à la tension maxima.

Pour déduire (7) de (6) nous remarquerons que

$$p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}\right)_{x\tau} = \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx}$$

ou bien

$$\frac{\partial p}{\partial V} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2} = \tau \frac{\partial \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)}{\partial \tau}$$

avec $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$.

Nous pouvons faire voir d'une autre manière encore la signification de (6). Considérons un mélange quelconque comme une substance homogène, alors l'état critique serait déterminé par $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} = 0$ et $\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3} = 0$. Construisons dans cette hypothèse la courbe des températures critiques en prenant x comme abscisses, c'est-à-dire en portant en ordonnées la fonction $\frac{8}{27} \frac{a_x}{b_x}$, la véritable courbe des températures de plissement aura tous ses points au-dessus de celle-là. Ce n'est qu'aux extrémités que les deux courbes se confondent, de plus elles sont tangentes l'une à l'autre pour cette valeur de x qui peut être considérée comme la valeur limite d'une constitution identique du liquide et de la vapeur.

Bien que la démonstration soit à peine nécessaire, je le prouverai en partant de l'équation d'état $p = \frac{MRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$.

On a

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2} = -\frac{2a}{V^3} \text{ et } \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2} = \frac{4a \frac{db}{dx}}{(V-b)V^3} - \frac{\frac{2\,da}{dx}}{V^3},$$

ou bien

$$\tau \frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{-\frac{2}{V-b}\frac{db}{dx} + \frac{1}{a}\frac{da}{dx}}.$$

Comme $V = 3b$, nous obtenons :

$$\frac{d \log \tau}{dx} = \frac{d \log \frac{a}{b}}{dx} \quad \dots\dots\dots \quad (8)$$

Dans le voisinage de cette valeur de x, la température de plissement ne différera donc pas sensiblement de $\frac{8}{27}\frac{a}{b}$ et comme elle prend aussi cette valeur pour $x = 0$ et $x = 1$, on pourra s'attendre à ce qu'en général les écarts soient faibles. Si donc la fonction $\frac{a}{b}$ passe par un maximum ou minimum, on peut dire qu'il en sera de même de la température de plissement.

Cherchons la forme qui doit être mise à la place de (6) du côté de la surface ψ, où l'on a $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} = 0$, mais en même temps $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$; nous trouvons

$$\tau \frac{dx}{d\tau} = \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}}{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2} + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial V}\right)^2 \lim. \frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)^2}}.$$

Et comme lim: $\frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)^2} = -\frac{1-2x}{MRT}$ ce qui pour $x = 0$ devient $-\frac{1}{MRT}$ et pour $x = 1$ devient $\frac{1}{MRT}$, on a

$$\tau \left(\frac{dx}{d\tau}\right)_0 = \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}}{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2} - \frac{1}{MRT}\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \; \partial V}\right)^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (9)$$

Nous déduisons de là

$$\frac{d\left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{x\tau}}{dx_0} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{V\tau}}{MRT} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (10)$$

On voit ainsi que, dès qu'une substance contient une im-

pureté, l'état critique n'est plus donné par $\frac{\partial p}{\partial V}=0$, mais l'expression $-\frac{\partial p}{\partial V}$ sera positive. De ce qui précède on déduit facilement les cas d'exceptions.

La relation (9) combinée avec l'équation d'état donne

$$\frac{d \log \tau}{dx_0}=\frac{d \log \frac{a}{b}}{dx_0}+\frac{9}{16}\frac{\left(d \log \frac{a}{b^{2/3}}\right)^2}{dx_0} \quad \ldots . (11)$$

Si dans l'équation d'état on considère a comme variable avec la température, donc $p=\frac{MRT}{V-b}-\frac{a\,\varphi(\tau)}{V^2}$, alors

$$\varepsilon=-\frac{a\left[\varphi(\tau)-\tau\,\varphi'(\tau)\right]}{V},\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial V}=\frac{a\left[\varphi(\tau)-\tau\,\varphi'(\tau)\right]}{V^2}$$

et

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}=-\frac{2\,a\left[\varphi(\tau)-\tau\,\varphi'(\tau)\right]}{V^3}$$

et l'équation (8) devient

$$\frac{d \log \frac{\tau}{\varphi(\tau)}}{dx}=\frac{d \log \frac{a}{b}}{dx},$$

en même temps que (11) subit une modification analogue.

Si $\frac{\partial f}{\partial x}$ et $\frac{\partial f}{\partial V}$ sont nuls tous les deux, $\frac{dx}{d\tau}=\infty$, ce qui signifie que la température de plissement, considérée comme fonction de x passe par un maximum ou un minimum.

Si nous considérons la tension de plissement comme une fonction de x, il résulte de ce qui précède que, non seulement pour $x=0$ et $x=1$, mais encore pour $x=x_B$, valeur correspondant aux phases d'égale constitution, cette courbe doit se confondre avec celle qui donnerait la tension critique dans le cas d'une substance homogène, avec les mêmes valeurs a_x et

b_x. De plus ces deux courbes doivent se toucher en x_B [1]).

Comme en ce point $\frac{dp}{d\tau} = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{Vx}$ et $\tau \frac{dx}{d\tau} = \frac{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}}{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2}}$ on trouve

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V_{x\tau}}\right)}{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial V^2}} \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial V^2}.$$

Posons $p = \frac{MRT}{V-b} - \frac{a\,\varphi(\tau)}{V^2}$; comme $\frac{\partial f}{\partial V} = 0$, tandis que $\frac{\partial f}{\partial x} \gtrless 0$, on tire de $F = 0$ $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} = 0$ et $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$, en même temps qu'il résulte de $\frac{\partial f}{\partial V} = 0$ que $\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3} = 0$. Des deux conditions $\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2}$ et $\frac{\partial^3 \psi}{\partial V^3} = 0$ nous déduisons $V = 3b$, $MRT = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \varphi(\tau)$ et $p = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \varphi(\tau)$. Nous trouvons ensuite $p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}\right)_{v\tau} = p + \frac{a}{V^2}\left[\varphi(\tau) - \tau\varphi'(\tau)\right]$, et nous pouvons écrire:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx} = \left\{1 + \frac{a}{pV^2}\left[\varphi(\tau) - \tau\varphi'(\tau)\right]\right\}\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right) \frac{\varphi(\tau)}{\varphi(\tau) - \tau\varphi'(\tau)}$$

Nous avons maintenant les relations suivantes:

$$\frac{a\,\varphi(\tau)}{pV^2} = 3 \text{ en } \frac{d\tau}{\tau\, dx} - \frac{\varphi'(\tau)\, d\tau}{\varphi(\tau)\, dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}$$

de sorte que $\frac{1}{p}\frac{dp}{dx} = \frac{4}{a}\frac{da}{dx} - \frac{4}{b}\frac{db}{dx} + \frac{d\log\varphi(\tau)}{dx}$ au point de plissement, tandis que pour l'état critique d'une substance homo-

---

[1]) L'existence d'un pli longitudinal peut avoir pour effet, que ce que nous considérons ici comme une ligne unique se subdivise en réalité en deux, dont l'une commence à $x = 0$, l'autre à $x = 1$.

gène nous trouverions

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{2}{b}\frac{db}{dx} + \frac{d \log \varphi(\tau)}{dx}.$$

Or, ces deux relations sont identiques si $\frac{3}{a}\frac{da}{dx} = \frac{2}{b}\frac{db}{dx}$; ce qui n'est pas une relation nouvelle, mais résulte de $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$.

Si $\frac{\partial f}{\partial x}$ et $\frac{\partial f}{\partial V}$ sont nuls en même temps, il ne résulte pas de là que $\frac{dp}{dx}$ soit maximum ou minimum. La valeur générale de cette dérivée est

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial \tau}\frac{\partial p}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial F}{\partial V} - \frac{\frac{\partial f}{\partial V}\frac{\partial F}{\partial f}\frac{\partial F}{\partial x}}{\partial x}\right)}{\frac{\partial f}{\partial V}\frac{\partial F}{\partial \tau} - \frac{\partial F}{\partial V}\frac{\partial f}{\partial \tau}},$$

de sorte que pour $\frac{\partial f}{\partial V} = 0$ et $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ il vient:

$$\frac{dp}{dx} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{V\tau}\left\{1 + \left(\frac{dx}{dV}\right)_p \frac{\frac{\partial F}{\partial x}}{\frac{\partial F}{\partial V}}\right\} =$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{V\tau} \frac{\frac{\partial^2 f}{\partial V^2} + 2\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial V}\left(\frac{dx}{dV}\right)_p + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\left(\frac{dx}{dV}\right)_p^2}{\frac{\partial^2 f}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial V}\left(\frac{dx}{dV}\right)_p}$$

Le numérateur de cette dernière fraction serait nul si à la place de $\left(\frac{dx}{dV}\right)_p$ on substituait la valeur de $\frac{dx}{dV}$ correspondant aux deux branches qui se coupent de la ligne spinodale; il est donc différent de zéro.

On aura cependant $\frac{dp}{dx} = 0$ si $\frac{\partial p}{\partial \tau} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial \tau} \frac{\partial p}{\partial x}$; mais alors on a aussi $\frac{dp}{d\tau} = 0$. Ce cas a été rencontré par M. Kuenen dans la ligne de plissement des mélanges d'anhydride carbonique et chlorure de méthyle.

Il résulte de tout cela que, puisque les phénomènes critiques d'un mélange diffèrent de ceux d'une substance simple, l'allure des fonctions $\frac{a}{b}$ et $\frac{a}{b^2}$ ne nous apprend pas complètement l'allure des courbes $\tau = F_1(x)$ et $p = F_2(x)$.

Néanmoins, elles peuvent fournir des indications importantes. C'est ainsi que, conformément à ce que faisait prévoir l'allure de ces fonctions, pour la ligne de plissement des mélanges éthane et N_2O la valeur de x, pour laquelle τ est minimum, est située plus du côté de l'éthane que la valeur de x qui correspond aux phases d'égale composition. La première valeur de x vérifie l'équation $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx} = 0$

La seconde vérifie $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx} = \left(\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right) + \frac{1}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx} = 0.$

Si nous comptons les x de N^2O vers l'éthane, $\frac{db}{dx}$ est positif et la valeur de x qui satisfait à $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$ vient avant celle qui fait $\frac{1}{a}\frac{da}{dx} = \frac{1}{b}\frac{db}{dx}$. De même à l'équation

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{2}{b}\frac{db}{dx} = \left(\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right) - \frac{1}{b}\frac{db}{dx} = 0$$

il n'est satisfait que par une valeur de x supérieure à celle de la température minima. La quantité p, considérée comme fonction de x diminuera donc plus longtemps, et même pour

$x = 1$ elle n'a pas encore atteint son minimum. Que $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} = 0$ correspond à un maximum et non à un minimum est encore en parfait accord avec les propriétés des fonctions considérées, car ce maximum est déterminé par $-\left(\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right)$.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

SUR LA
MORTALITÉ ET LA MORBIDITÉ ET LEURS CAUSES.

PAR

J. A. ROORDA SMIT.

Chapitre 1er. Statistique générale.

La ville de Cordoba, dans la République Argentine, ne possède un état civil que depuis 1881. Avant cette époque, les décès n'étaient enregistrés que par le clergé seul ou ne l'étaient pas, ce qui maintenant encore est souvent le cas à la campagne. Ce registre de la population de la cité de Cordoba, malgré sa création récente, est très complet cependant dès le début, surtout pour ce qui concerne les déclarations de décès. Les morts en effet doivent tous être enterrés au cimetière communal, et le permis n'est délivré qu'après déclaration auprès des autorités de l'état civil.

Le clergé et le public n'étaient pas très satisfaits de ce registre civil. Ils ne pouvaient que se soumettre à la déclaration des décès; les mariages exposaient le clergé à de lourdes amendes si les formalités civiles n'étaient pas remplies; mais les naissances permettaient de contrevenir largement à la loi. Aussi, dans les premières années, un dixième tout au plus des naissances furent-elles déclarées à l'état civil.

La population est presque entièrement composée de catholiques et n'oublie jamais de faire baptiser ses enfants. On put donc plus tard établir une statistique des naissances au moyen des registres des diverses églises. C'est un moyen qu'on n'a pas négligé.

Les chiffres des statistiques de mortalité ne sont donc peut être pas absolument dignes de confiance, mais assez cependant pour servir de base aux études épidémiologiques auxquelles je me suis livré. Je souhaiterais que les statistiques démographiques établies à l'occasion des recensements de population méritassent la même confiance.

Des ennemis du gouvernement ont en effet souvent prétendu, et peut être avec beaucoup de raison, que pour faire meilleure figure on corrigeait le résultat du calcul, c'est-à-dire qu'on attribuait à la population un chiffre supérieur à la réalité. Je crois personnellement aussi que l'on donne de la population une image flattée, mais j'ai cru cependant ne pas être autorisé à opposer mon opinion aux chiffres officiels. Je m'en suis donc tenu aux recensements. Ces chiffres n'ont pas d'ailleurs grande influence sur la nature de mon travail. Ils pourraient tout au plus exagérer dans un sens favorable la mortalité relative, rapportée à 1000.

La mortalité de Cordoba, même en admettant la population trop forte des recensements officiels, est déjà très élevée. La population probable, que l'on ne pourrait fixer que par approximation, conduirait à des chiffres de mortalité relative bien plus élevés encore.

Le premier recensement de Cordoba, y compris les faubourgs, donna :

en 1839. 14187
„ 1869. . . . . 34458 habitants,

dont 635 étrangers. Il y avait 28523 habitants dans la ville et 5935 dans les faubourgs.

Il y eut donc, durant ces 30 années, un accroissement annuel de la population de 676.

En 1887 il fut procédé à un nouveau recensement, qui donna 66247 habitants, dont 56247 pour la ville et 9788 pour les faubourgs.

C'est précisément ce recensement auquel, pour les raisons précédemment indiquées, on ne peut pleinement se fier. Ce-

pendant, faute d'autres données, c'est lui que nous sommes obligés d'admettre comme officiel. Il donne une augmentation totale de 31789 ou, par an (18 ans), de 1766.

Prenons ce chiffre de 1766 comme accroissement normal annuel de la population, pour les années qui précèdent et suivent immédiatement l'année du recensement, c'est-à-dire pour les treize années dont nous voulons étudier la statistique de mortalité. Nous obtenons:

1881	55751.
82	57517.
83	59283.
84	61049.
85	62815.
86	64581.
87	66247.
88	68013.
89	69779.

Après 1889, début de la grande crise dont le pays ne commence qu'à se relever aujourd'hui, l'accroissement ne peut plus se constater parce qu'un grand nombre d'habitants, manquant de pain, ont été forcés d'émigrer.

Supposons donc que 1890 soit encore égal à 1889, l'accroissement par les naissances équivalant encore (plus ou moins!) à l'émigration. Nous observons alors après 1890, à cause de l'émigration croissante, une diminution constante que l'on ne peut qu'évaluer grossièrement comme il suit:

pour	1890	à	69779.
„	1891	„	68000.
„	1892	„	66000.
„	1893	„	64000.

L'émigration a cessé vers cette époque, et aujourd'hui l'on peut constater une augmentation nouvelle. La plus grande partie des maisons auparavant vides est de nouveau habitée.

La liste totale des décès comprend dans le courant des

années énumérées ci-dessus 23440 cas. Je les ai fait copier du registre civil original, j'ai classé et corrigé par ci par là aussi soigneusement que possible les diagnostics; j'ai enfin choisi les cas les plus dignes de confiance.

De longues relations avec mes collègues de là-bas et des informations ultérieures m'ont permis de reconnaître bien des cas d'après le mode d'établir le diagnostic. C'est un avantage qui m'est bien venu à point dans la classification passablement fastidieuse de ces volumineux matériaux.

Les décès se répartissent sur les 13 années comme suit:

en 1881	1273,	soit 22,8	pour mille de la population totale.
82	1390,	„ 24,1	» » » » » »
83	1583,	„ 26,5	» » » » » »
84	1329,	„ 21,7	» » » » » »
85	1242,	„ 19,9*	» » » » » »
86	2142,	„ 33,1**	» » » » » »
87	1779,	„ 26,8	» » » » » »
88	1702,	„ 25,0	» » » » » »
89	1701,	„ 24,0	» » » » » »
90	3116,	„ 44,6***	» » » » » »
91	2560,	„ 37.6	» » » » » »
92	1734,	„ 26,1	» » » » » »
93	1889,	„ 29,5	» » » » » »

* minimum, ** choléra, *** maximum.

Nous pouvons déterminer jusqu'à quel point l'accroissement de population dépend de l'immigration ou des naissances. Nous trouvons, en effet, dans les registres des églises, qu'a consultés le „departemento de higiena", dans les dix années de 1881 y compris jusque 1890 y compris, un total de 26249 naissances, dont 13248 garçons et 13001 filles

Comme les 99 centièmes de la population sont catholiques et que le baptême n'est donc que rarement négligé, nous pouvons hardiment considérer ces chiffres comme représentant plus ou moins le total des naissances.

Parmi ces 26249 enfants baptisés il y en a 19215 légitimes et 7034 illégitimes. Cette dernière proportion de 26,8% est très élevée sans doute, mais cependant dépassée par d'autres villes sud-américaines, p. ex. Lima, qui offre 54% [1]).

Les 23440 décès se classent comme suit:

enfants de 0 à 5 mois	4620
diagnostic douteux	602
bons diagnostics	18218
	23440

La grande mortalité des nouveaux-nés de 0 à 5 mois doit être attribuée au peu de soins qui leur sont consacrés dans les premiers temps de la vie, pour ce qui regarde par exemple la propreté et la nourriture naturelle. Les résultats directs de cette négligence sont les convulsions, les maladies de l'estomac et de l'intestin, si pernicieuses à cet âge, et bien d'autres accidents encore.

L'illégitimité de beaucoup de nouveaux-nés constitue un autre facteur de mortalité. Nous avons vu que le nombre des naissances illégitimes s'élève en moyenne à 26,8%. Ces naissances sont presque toutes le résultat de la prostitution clandestine. Celle-ci amène naturellement que les mères désirent supprimer l'enfant qui leur est à charge. L'infanticide direct semble être assez rare, mais indirectement, par négligence, mauvaise nourriture, quand la mère se loue comme nourrice, il y a bien des enfants tués.

La prostitution clandestine s'accompagne ensuite des infections vénériennes et syphilitiques, extrêmement répandues à Cordoba, et dont Gache dit dans son ouvrage déjà cité:

„La syphilis et les affections vénériennes sont extraordinairement nombreuses, à tel point qu'on peut établir, avec certitude, que sur 100 individus, 90 ont souffert de l'une ou l'autre de ces maladies" (p. 456).

---

[1]) Gache. *Climatologie médicale.*

Zeisl, dans l'ancienne édition de son *Lehrbuch der Syphilis*, dit qu'à Cordoba de trois individus, pris au hasard, il y en a un syphilitique [1]). Je dois déclarer, d'après l'expérience que j'ai recueillie à Cordoba, que ces infections y sont extraordinairement fréquentes.

Il est trop évident pour y insister davantage que dans ces conditions la mortalité des nouveaux-nés doit, à raison de la seule extension prise par la syphilis, être énorme.

Ce qui frappe encore, c'est la mortalité plus forte des filles relativement aux garçons, dans les cinq premiers mois après la naissance. Le total de 4620 se décompose en 2595 filles et 2025 garçons.

Le chiffre des naissances (livres de baptême) comprend, comme nous l'avons vu, 13248 enfants mâles et 13001 du sexe feminin, c'est-à-dire un excédant de garçons.

Il est probable que la plus grande mortalité des filles dans la première année s'explique en partie par ce que dans les classes pauvres comme dans les hautes classes la naissance d'une fille n'est pas aussi favorablement accueillie que celle d'un garçon. Aussi consacre-t-on très souvent aux filles moins de soins et d'argent.

La mortalité dans les premières années de la vie reste toujours très forte, et nous obtenons de 1 à 10 ans un total de 6231 décès, causés les uns par des infections accidentelles, les autres par des maladies héréditaires.

Les 18218 diagnostics utilisables donnent:

variole	2266	ou 9,61 % de la mortalité totale.
diphtérie	894	
rougeole	322	
scarlatine	220	
croup	65	
rubéole	152	

[1]) Zeisl *Lehrbuch*, 1864, p. 17.

maladies de l'intestin:		
typhus et entérite infectieuse		3865
dyssenterie		134
choléra		586
		4585 (19,1 % m.t.)
maladies aigues de l'appareil respiratoire		2739 (11,6 % m.t.)
maladies aigues et chroniques de l'appareil circulatoire:		
endocardite		60
mort subite (muertes repentinas)		1126
maladies du cœur		1433
		2619 (11,16 % m. t.)
tuberculose		1864 (7,9 % m. t).
maladies diverses:		
mort violente	493	
vieillesse	455	(1,91% m.t. tous au-dessus de 70 ans).
méningite	107	
péritonite et fièvre puerpérale	56	
hydropisie	65	
syphilis	36	
tétanos	24	
néphrite	56	
cancer	161	
	1453	

On voit donc que plus de 80 % des décès totaux sont fournis par

la variole	9,61	% de la mort. tot.
l'entérite, y compris typhus, choléra, dyssenterie	19,10	» » » » »
les maladies aigues des voies respiratoires, notamm. la coqueluche, la bronchite, la pneumonie croupeuse, l'influenza (après 1889)	11,60	» » » » »

les maladies du cœur, y compris les muertes repentinas	11,16 %	de la mort. tot.
la tuberculose	7,90	» » » » »
la vieillesse (comprenant tous les décès au-dessus de 70 ans, autant que les données méritent confiance)	1,91	» » » » »
nouveaux-nés de 0 à 5 mois	19,70	» » » » »
	80,88 %	» » » »

Il ne reste donc que 19,12 % pour les autres maladies, y compris les morts violentes, la rougeole, la scarlatine, la diphtérie, le croup, la rubéole, qui nous intéressent moins dans cette étude, et dont il ne sera plus question dans la suite.

Sauf la mortalité énorme des nouveaux-nés, et abstraction faite du petit nombre de Cordouans qui ont le privilège de mourir de vieillesse, notre tableau nous apprend qu'un nombre anormal des décès sont dûs à la variole.

La variole est endémique à Cordoba, et bien qu'il y ait des années de mortalité entièrement ou presque nulle, cependant la morbidité y est passablement constante. La courbe de la variole pendant les 13 années examinées présente des exacerbations de malignité, se répétant à des époques assez régulièrement espacées.

Comme moyen prophylactique on vaccine activement aussi longtemps que l'épidémie, par la forte mortalité, effraie l'autorité et la population. Mais à peine les décès sont-ils devenus moins nombreux que l'on oublie de nouveau de vacciner, et voilà préparée de la matière fraîche pour une épidémie suivante. Des certificats de vaccination ne sont réclamés nulle part, et l'opération est entièrement abandonnée à l'initiative personnelle. L'isolation des malades des classes pauvres est plus difficile encore que dans le reste de l'Europe, les autorités ne s'en occupant pas. Or, il est improbable que

d'ici à quelques années on prenne de meilleures mesures prophylactiques contre cette épidémie si meurtrière et le tout ira comme jusqu'ici au gré du sort.

J'ajoute à mon travail, à titre de curiosité, la courbe de mortalité par la variole dans le cours des 13 dernières années (Pl. IX, C 1). Elle apprendra tout au moins la périodicité en Europe de cette maladie, qui prend brusquement un développement nouveau quand on la croyait définitivement disparue. Peut-être cette courbe servira-t-elle de leçon à l'opposition contre la vaccine.

Les infections intestinales, qui figurent pour 19, 10 % dans les décès totaux, ont été étudiées avec le plus de soin comme un des éléments principaux de mortalité. Je sais, d'après mon expérience clinique, quelle est la multiplicité extrême des cas de typhus, et je suis certain de ne pas exagérer en fixant à 90 % des cas de décès par entérite le nombre des cas de typhus, quoiqu'on établisse le diagnostic d'après ses préférences particulières. Je n'ai pas tenu compte du typhus des enfants de moins d'un an, bien que je l'aie rencontré un nombre incalculable de fois; mais, pour ne pas charger la balance, je l'ai attribué à la mauvaise nourriture, etc. C'est surtout dans le diagnostic des cas de typhus et d'entérite que les listes des registres civils sont le plus difficiles à débrouiller. Il m'a fallu plusieurs mois de travail patient pour classer une à une ces maladies et en motiver le diagnostic.

J'ai donc examiné avec la plus grande minutie ces 3865 cas d'entérite infectieuse et de typhus, avant d'en utiliser et d'en classer les matériaux en vue de la présente étude.

Les cas de choléra, officiellement fixés à 586 dans le cours des années 1886—87, sont évalués à un total trop faible. D'autres données officielles, provenant du département d'hygiène à l'époque même de l'épidémie, parlent d'un nombre plus élevé, dont j'ai fait mention jadis dans un travail publié dans le *Tijdschrift voor Geneeskunde* 1888.

La dyssenterie, avec 134 cas, est assez insignifiante et

je n'en fais pas usage comme facteur dans mes recherches.

Ce qui frappe c'est le grand nombre de cas de décès dûs au typhus ou à l'entérite dans le cours de ces 13 années.

Ceci prouve que la qualité des eaux potables ne peut être brillante à Cordoba Les tableaux et les courbes de l'entérite infectieuse montrent que la mortalité et la chute des eaux de pluie suivent une marche entièrement parallèle. L'histoire de la distribution des eaux sera donnée dans la suite et l'on y verra que la hauteur des eaux d'infiltration dans le sol est directement proportionnelle à la quantité de pluie. Celle-ci et la quantité d'eau des rivières se trouvent à leur tour en relation étroite. La statistique des décès et la mauvaise qualité des eaux potables m'avaient paru depuis longtemps d'une haute importance, pour étudier les lois de la mortalité par le typhus etc. au point de vue des facteurs géologiques. C'est ce point qui est resté le but principal de mes recherches; mais peu à peu j'ai été amené à m'occuper d'autres chapitres de l'hygiène géologique et climatologique Les résultats de ces études seront communiqués dans les pages suivantes.

J'ai cru devoir, d'après l'expérience de ma pratique de plusieurs années, considérer en bloc ce nombre énorme de cas de typhus ou de typhus et entérite. M Gache au contraire, dans son ouvrage déjà cité, considère 597 cas de typhus et 3509 cas d'entérite et de gastro-entérite.

Ces derniers cas morbides ont évidemment été copiés sans aucune critique personnelle des registres de l'état civil. En effet, on y trouve beaucoup d'enfants au-dessous d'un an, âge auquel je considère l'entérite comme probablement provoquée par un mauvais régime. Je ne les ai donc pas envisagés, et j'ai négligé aussi les nombreux vieillards, qui, comme on sait généralement, ne s'infectent pas aisément, et que M. Gache avait cependant compris dans son calcul.

Bien des médecins semblent être aveugles pour les cas de typhus, soit par optimisme, soit pour ne pas se priver du plaisir d'énoncer un pronostic favorable. Le public de son

côté a une certaine horreur des noms de typhus, fièvre typhoïde, fièvre gastrique ou autres dénominations de la même maladie. Le médecin conclut donc sans définition plus précise à une gastro-entérite. L'issue est-elle fatale, il est dificile de revenir sur le diagnostic une fois établi, et l'on remplit en conséquence l'acte de décès.

Un grand nombre de ces gastro-entérites et entérites, traitées par mes amis et par moi-même, se montrèrent déjà typhoïdes par leur cours typique : périodes plus ou moins nettes et durée caractéristique. Je dois donc déclarer que les diagnostics que M. Gache accepte aveuglement ne peuvent me satisfaire. Aussi, en classant les cas, et grâce à des informations prises ultérieurement, me fut-il possible d'établir la présence du typhus réel et non de la gastro-entérite vague, non autrement définie.

Je ne désire pas ici discuter le diagnostic différentiel. Il me suffisait de découvrir l'existence et la cause de cette entérite qui, nous le savons tous, consiste bien moins en des troubles de la digestion qu'en des infections spécifiques, provoquées le plus souvent par l'eau potable. Dans les tableaux et les courbes qui vont suivre (Pl. IX), le typhus figurera donc d'après le diagnostic le plus probable. J'ajouterai que 90 % au moins de ces cas sont incontestablement dûs à l'infection typhoïde. Je n'en puis dire autant avec la même certitude des dix centièmes restants, mais je suis persuadé qu'ils se rangent dans la même catégorie.

Ce qui donne aussi matière à réflexion, c'est le grand nombre de décès à la suite de maladies aigues des organes respiratoires, savoir 11,60 % de la mortalité totale. Abstraction faite du climat assez rude de Cordoba dans les mois d'hiver, où les oscillations diurnes de la température sont très prononcées, il y a d'autres circonstances encore qui doivent entrer en ligne de compte, et provoquent des infections bronchiques ou pulmonaires. On ne peut admettre que toutes ces pneumonies soient produites a frigore ; on ne peut davantage supposer

que l'agent d'infection existe déjà à l'état latent dans les voies respiratoires, et se développe dans les épithéliums bronchiques et lobulaires à la première occasion favorable. Il en peut être ainsi dans quelques cas, mais il est impossible d'expliquer pourquoi avant l'invasion de l'influenza en 1889 on observait presque exclusivement la *pneumonie croupeuse typique*, tandis qu'après l'influenza cette affection disparaît presque complètement pour faire place à ce qu'on appelle les pneumonies „hypostatiques", ou mieux les formes caractéristiques si désagréables de l'influenza. La courbe de la mortalité due à ces pneumonies n'est pas parallèle à celle de la baisse de température, mais présente un parallélisme parfait avec l'abaissement de l'état hygrométrique. Le maximum de mortalité correspond donc au maximum de sécheresse (voir la courbe C 5, Pl. XIII).

Après les maladies dont il vient d'être question, ce sont les affections du cœur et la tuberculose qui apparaissent au premier plan. Ici l'hérédité fait sentir son influence.

Les maladies du cœur sont représentées pour 11,16 % et la tuberculose pour 7,90 %, soit ensemble pour 19,06 % dans la mortalité générale. Les Cordouans ont donc une prédisposition pour certaines affections cardiaques et pour la phtisie.

On a admis il est vrai, — et c'est ce qu'a fait aussi M. Gache —, que la mortalité par tuberculose à Cordoba doit être mise en grande partie sur le compte de malades venus des autres provinces, qui se rendent à Cordoba pour chercher la guérison dans son climat si favorablement connu. Il est certain que ce facteur a son influence, mais pour une très faible part seulement. L'énorme majorité des décès tuberculeux doit être attribuée, à ce que j'ai soigneusement examiné, aux Cordouans eux-mêmes.

La grande mortalité par les maladies du cœur est confirmée par l'observation clinique d'un nombre énorme d'affections cardiaques parmi les Cordouans. Il est réellement rare de rencontrer un Cordouan au-dessus de 40 ans qui ne présente

pas une forme quelconque de ces maladies. Aussi rencontre-t-on très souvent chez les enfants des vices de conformation du cœur. De plus, chez des enfants normaux en apparence, l'activité cardiaque est-elle très fréquemment intermittente par l'effet d'une quantité d'actions réflexes périphériques telles que les affections intestinales; et ce fait ne laisse pas de nous surprendre nous autres étrangers. Cependant il faut observer aussi que parmi les immigrants, dont j'examinai surtout des Italiens, des Espagnols, des Anglais et des Allemands, les vices du cœur sont très fréquents et ont été réellement acquis à Cordoba. La cause doit donc résider dans la manière de vivre ou dans le climat ou dans les deux.

Les premiers habitants de Cordoba observèrent déjà la fréquence de certaines affections cardiaques Nous verrons plus tard que la famille cordouane vivait il y a longtemps presque entièrement isolée. Il ne pouvait donc s'opérer de croisements suffisants avec des individus de parenté distante et il en résulta une espèce d'autofécondation, des croisements consanguins.

Nous savons tous combien les éleveurs de bétail de race rencontrent de difficulté à fixer et à multiplier certaine qualité quand ils permettent aux animaux de même sang de se croiser entre eux. L'avantage obtenu est presque toujours accompagné du défaut que non seulement certaines bonnes qualités mais aussi certains vices ont été acquis par les descendants.

Les anciens Cordouans se distinguaient, nous le verrons plus loin, parmi des qualités nombreuses, par une grande intelligence. Mais le libertinage encore si répandu aujourd'hui, les lues héréditaires et acquises, enfin les unions consanguines trop répétées avaient produit une décadence générale de la race, caractérisée par quantité de prédispositions morbides héréditaires.

Bien des points faibles dans l'organisme des anciens Cordouans s'affaiblirent encore dans leur descendance, et ainsi se forma peu à peu le Cordouan actuel. La race d'aujourd'hui, avec ses prédispositions héréditaires, montre une tendance

évidente à s'éteindre Heureusement l'immigration vient lui porter secours, et elle tire aussi un réel avantage des communications plus commodes et des progrès des chemins de fer. Aussi constate-t-on dans ces dernières années une amélioration de la race par croisement avec des éléments nouvellement apportés.

Chapitre II. Données historiques et anthropologiques.

Pour bien expliquer certains faits dont nous nous occupons ici, il sera nécessaire de rapporter diverses circonstances de nature historique, géologique et hydrographique. Je me propose d'y ajouter les données météorologiques, autant qu'elles ont une influence évidente sur la pathologie.

L'origine anthropologique des Cordouans nous est enseignée par leur histoire.

En 1553, les Espagnols, commandés par Diego de Almagro, firent les premières tentatives de conquête de l'Argentine. Ces troupes espagnoles avaient été expédiées de Lima dans le but de conquérir le Chili.

Après quelques échecs, on réussit à s'établir dans le pays des indiens Calchaquis, et l'on donna à la nouvelle province espagnole le nom de Tucuman. Déjà en 1560 Zurita fut nommé gouverneur de cette province; en 1565 fut fondée la ville actuelle de Tucuman.

En 1571, le gouverneur du Pérou, Francisco de Toledo, nomma gouverneur de Tucuman Don Geronimo Luis de Cabrera.

Cabrera entreprit une expédition vers le Sud et découvrit dans sa marche la rivière nommée à cette époque, par les indigènes, Suquia. Cette découverte fut faite le jour de la St. Jean, et la rivière fut donc baptisée Rio de San Juan (1573). C'est notre Rio Primero actuel.

Cabrera résolut de fonder en cet endroit une ville nouvelle,

d'autant plus qu'il n'était pas très satisfait de Tucuman, à cause de la malaria et des grandes chaleurs qui y régnaient. La ville nouvelle, notre Cordoba d'aujourd'hui, était destinée dès cette époque à devenir le chef-lieu de la Nueva Andalucia. Elle était spécialement dédiée à Saint Jérôme, qui remplit encore aujourd'hui les fonctions de patron de la ville.

Le Rio Primero avait une rive gauche étroite et une rive droite large. Cabrera choisit la rive gauche. Son successeur Figueroa s'aperçut de cette erreur et, par décret du 29 juin 1575, la ville fut transplantée sur la rive droite. Toutefois, ce n'est qu'en 1577 que le terrain fut arpenté et découpé. Les confréries religieuses reçurent en don des terrains pour l'établissement d'églises et de couvents.

Les conquérants pénétrèrent plus loin vers le Sud et soumirent les autres portions de la province de Cordoba ainsi qu'une partie de Santa Fé. Le tout fut incorporé au gouvernement de Tucuman, jusqu'à ce qu'ils entrèrent en collision avec leurs compatriotes de l'ancien Paraguay (propriété des Jésuites). Les Jésuites possédaient à cette époque, outre le Paraguay actuel, la plus grande partie des provinces de Corrientes, Santa Fé, etc., et ne permirent donc pas à la conquête de s'étendre.

Lors de ces expéditions vers le Sud, les Espagnols découvrirent plusieurs rivières, que pour la simplicité ils se contentèrent de numéroter. Le Rio San Juan devint ainsi Rio primero, et les autres segundo, tercero, cuarto et quinto. Ces noms existent encore aujourd'hui et doivent leur origine à ces expéditions.

La ville nouvelle prospéra, grâce aux rapports très actifs avec le Pérou. Déjà en 1613 l'évêque de la province de Tucuman (ou Nouvelle Andalousie), fonda une école de Jésuites, qui dès 1622 fut promue au rang d'université par bulle spéciale de Grégoire XV.

En 1707 Cordoba Tucumanensis, comme on l'appelle encore officiellement aujourd'hui dans les documents universitaires,

est désignée comme chef lieu des provinces de Cordoba, Tucuman, Jujuy, Rioja, Catamarca et Santiago.

Ces six provinces furent entièrement colonisées par les Espagnols du Pérou.

Du Chili, les Espagnols envoyèrent des expéditions par dessus les Cordillères, et allèrent peupler presqu'en même temps les provinces de Mendoza, San Luis et San Juan.

Buenos-Aires fut colonisée par des expéditions venues de la côte, tout à fait indépendamment de Cordoba.

Cette dernière demeura très longtemps la plus importante de toutes les villes argentines, et fut le siége principal du gouvernement, lequel était sous la dépendance directe du gouvernement du Pérou. Ce n'est qu'en 1776 que Buenos-Aires dépassa tant Cordoba que le Pérou lui-même, et fut alors désignée comme siége du gouvernement général de l'Argentine.

Les développements historiques qui précèdent montrent que les premiers Cordouans sont tous venus du Pérou. Seuls les hommes purent franchir cette longue route, et il s'écoula beaucoup de temps avant qu'il vînt s'y ajouter des immigrants féminins.

Les expéditions parties du Pérou se composaient de trois éléments principaux, savoir: 1° des fonctionnaires civils et militaires; 2° des membres du clergé; 3° des commerçants et des aventuriers.

Les premiers consistaient surtout, comme le montre aussi l'histoire du Pérou, en petite noblesse espagnole et fils cadets de haute noblesse, dont le seul avenir résidait en ce moment au Pérou. Puis venaient „dei minorum gentium", des mores, etc., des soldats recrutés surtout dans les ports de l'Espagne et de l'Afrique.

L'élément religieux, qui ne contribuait que peu ou point à constituer la race, nous intéresse moins que le troisième élément, qui était en grande partie d'origine sémitique.

Il y avait en effet à cette époque tant de juifs portugais

à Lima et dans le Pérou tout entier (Ricardo Palma, *Antiguedades del Peru*), que la Sainte Inquisition en livrait parfois vingt et davantage en un seul jour aux auto-da-fé, sans que leur nombre en diminuât sensiblement. Avec l'activité propre à leur race, ces Portugais se plurent à prendre part à ces expéditions, qui d'ailleurs étaient pour la moitié des caravanes de commerce.

Cette armée mélangée d'immigrants n'amena au début pas de femmes du tout, et plus tard un tout petit nombre. Les femmes en effet ne purent que dans des cas très spéciaux, et à une époque bien plus avancée, faire le long et difficile voyage. Les premiers immigrants d'ailleurs se proposaient bien plus de faire rapidement fortune que de s'établir paisiblement dans les provinces nouvelles.

Quand arrivèrent les premiers Espagnols, Cordoba était déjà habitée par une tribu d'Indiens, qui n'existe plus actuellement à l'état pur, grâce à l'immixtion de beaucoup de sang étranger, mais forme encore une famille de plus de 3000 membres.

Les riches Cordouans de plus tard purent se permettre le luxe d'apporter avec eux du Pérou des esclaves des deux sexes. Les immigrants pauvres se sont contentés de choisir leurs femmes parmi les Indiens. Il en résulta un mélange aussi complet que possible entre les Espagnols, les mores et les juifs d'une part, et des négresses, des mulâtresses et des indiennes. Telle est la raison du fait que nous rencontrons parmi les Cordouans d'aujourd'hui des noms de noblesse espagnole à côté de noms portugais, et d'autre part des types mêlés les plus divers. Parfois les caractères sémitiques sont très accusés; d'autres fois ce sont les particularités de la race indienne. Les types de mulâtre disparaissent partout. Bien peu de familles des immigrants ultérieurs évitèrent totalement de se croiser avec les races de couleur.

La population des esclaves augmenta encore plus tard, parce que les Jésuites, dans les Sierras de Cordoba et ailleurs, don-

nèrent dans ce but aux esclaves de leurs immenses propriétés un grand nombre de femmes indiennes.

En général, les nègres étaient très nombreux dans l'Argentine. Le célèbre dictateur de Buenos-Aires, Juan Manuel Rosas, avait une élite de 10000 nègres. Il est surprenant que, comme le remarque l'historien argentin Lopez, il n'y ait presque plus actuellement de nègres purs. Même le caractère des vrais mulâtres (Lopez) disparaît-il dans le mélange des races européennes, sémites et indiennes. Les caractères de celles-ci se retrouvent avec une constance remarquable non-seulement dans les Cordouans actuels, mais aussi dans les $^7/_8$ de tous les Argentins.

Le climat ne semble pas convenir aux nègres. Des 10000 noirs de Rosas il n'en est pas resté un seul, ou mieux pas un seul descendant de type nègre pur.

Dans l'Amérique méridionale tout entière, c'est le type sémite qui est le plus constant dans les hautes classes. A Lima, où les juifs portugais, suivant Ricardo Palma, étaient si abondants, presque toutes les personnes de qualité présentent un type juif très prononcé. Ceci se retrouve au Chili, quoique à un moindre degré, parce que çà et là c'est le type anglo saxon qui prévaut. C'est de nouveau le type juif qui domine dans les provinces argentines de Mendoza, San Luis etc., qui jadis ont été colonisées par des immigrants venus du Chili.

Il reste donc comme phénomènes dignes d'attention: 1° la disparition du type nègre; 2° le type sémite très prononcé, qui, par le croisement avec les Européens, les Indiens et leurs métis donne, à travers les âges, son cachet particulier à une bonne part de la population

Aussi longtemps que Cordoba était en communication presque journalière avec le Pérou, le contingent des garnisons, des fonctionnaires civils, commerçants et aventuriers se renouvelait sans cesse, ce qui apportait toujours des éléments nouveaux.

Bien que la syphilis et les maladies vénériennes aient été toujours introduites à nouveau par ces éléments neufs, le

croisement des races devint de plus en plus général. Les mères toutefois furent presque exclusivement fournies par des indiennes, des métisses et des mulâtresses.

Lors de l'émancipation de l'Argentine (1813–1820), Cordoba fut assez brusquement isolée. L'anarchie qui suivit cette émancipation rendit les voyages dangereux, car beaucoup de tribus indiennes et des bandes de gauchos investissaient les chefs-lieux et rendaient donc les communications fort difficiles. Il en résulta que l'isolation presque complète qui dura de 1813 à 1870 livra tout à fait à elle même la petite population de Cordoba, qui pouvait s'élever alors à 5000 ou 6000 habitants.

Anthropologiquement, il se fit à la suite de ces circonstances que, dans les meilleures comme dans les basses classes, s'établit l'habitude des mariages consanguins. Et ceci dans une telle proportion que presque tous les Cordouans sont en ce moment apparentés. Il n'y eut qu'un léger écart à cette règle grâce à la prostitution clandestine, qui eut du moins cet avantage d'étendre un peu plus loin les affinités de famille. La prostitution publique, quoique également toujours très florissante, donna naturellement des résultats moins pratiques pour la reproduction de la race.

La famille cordouane est donc le résultat d'une véritable auto-fécondation, constamment répétée depuis 1813 jusqu'à une époque très rapprochée de nous.

Cordoba est actuellement un mélange d'un grand nombre de nations, où sont représentés presque tous les peuples de l'Europe. Aussi, dans les dernières années, le croisement avec du sang étranger est-il devenu très fréquent.

Quand s'opère un pareil croisement d'un étranger avec une femme cordouane, la modification est immédiatement évidente. Les métis d'anglais et de femmes argentines sont d'ordinaire les mieux formés; les autres ne sont que de qualité secondaire.

Ces métis anglo-argentins sont très nombreux à Buenos-Aires; de mêmes les métis d'Italiens et d'Argentines. Ce sont

en général les ports qui renferment le plus grand nombre de sang-mêlés. Dans l'intérieur du pays, et par conséquent à Cordoba, ces types sont naturellement beaucoup plus rares. Le croisement inverse d'hommes argentins avec des femmes étrangères s'observe aussi bien moins souvent.

Dans les deux cas, ce sont presque sans exception les caractères de la race la plus robuste, c'est-à-dire la race étrangère, qui prédominent; et l'on peut élever cette observation au rang de règle, servant en même temps à expliquer la persistance du type sémite.

Le Cordouan de l'époque actuelle est ordinairement très bien formé, quoique petit et maigre. Il n'est nullement rare de rencontrer des hommes de 45 à 50 kilogrammes Un Cordouan de 75 kgr. est déjà une exception.

Des données sur la taille ne sont fournies que très irrégulièrement, faute de conscription ou de service obligatoire. On ne dispose donc pas à ce sujet de matériaux utilisables. Les femmes sont délicates mais bien formées. Elles ont en général une certaine tendance à l'embonpoint.

Malgré sa petite taille, le Cordouan est en général endurant à la fatigue, et très recherché pour les travaux qui réclament moins de force musculaire que de résistance. A preuve les longues marches des soldats argentins dans les pampas, n'ayant comme seule nourriture que de la viande de jument et du maté Nos soldats, malgré leur aspect bien plus imposant, ne seraient, je crois, pas capables de fournir dans de telles conditions le même travail.

Le Cordouan actuel est-il plus petit que ses ancêtres? C'est un point bien intéressant, mais difficile à élucider. La chose est probable, vu les unions consanguines répétées qui ont donné naissance à la race d'aujourd'hui.

Je cite comme exemple l'histoire suivante d'une famille cordouane.

		aïeul, 68 kgr., syphilis		
	↙		↓	↘
	père, 62 kgr syphilis, tuberculose		père, 56 kgr. cancer	inconnu, syphilis, démence paralytique
↙	↓	↘	↓	
fils, 54 kgr. syphilis	60 kgr. syphilis	48 kgr. syphilis	52 kgr.	

Lorsque Cordoba entra, vers 1813, dans sa période d'isolement, la population s'élevait à 5000 ou 6000 habitants. En 1839, un recensement officiel donna 14187, en 1869 34458 habitants. Cet accroissement était dû uniquement à des croisements dans le sein même de la population; les éléments introduits par l'immigration n'étaient d'aucune importance. Le Cordouan de jadis avait la réputation d'être très intelligent, avec une certaine tendance au fanatisme; il formait un soldat fort discipliné, et déployait la même qualité comme fonctionnaire ou comme employé. Il était alors aussi grand amateur du beau sexe, de sorte que la prostitution fut toujours à Cordoba des plus florissantes. D'autre part, les Cordouans étaient modérés dans l'usage des liqueurs fortes. Ils étaient enfin, et très souvent aussi les femmes, des fumeurs passionés, et beaucoup d'entre eux avaient la réputation d'être gourmets et grands mangeurs.

Ces divers caractères se retrouvent encore, sauf quelques modifications, chez les Cordouans d'aujourd'hui. L'usage des liqueurs fortes par exemple s'est répandu de plus en plus, et dégénère souvent en abus. Aussi les résultats de ces excès s'observent-ils fréquemment.

Les anciens Cordouans avaient importé la syphilis. La prostitution fit que l'infection se renouvela constamment, de sorte qu'à côté des résultats des lues héréditaires on rencontre souvent des formes acquises. Souvent aussi il y a des transitions, surtout certaines maladies des yeux et des oreilles. Les formes graves de la syphilis sont toutefois très rares, et ne se

rencontrent même que chez des individus décrépits. En effet la race est déjà syphilisée. Une violente épidémie de syphilis, telle qu'il en sévit une jadis dans la Russie méridionale et aux îles Sandwich, dans une race fraîche, non encore syphilisée, serait ici d'une impossibilité absolue.

Le luxe a, dans ces quinze dernières années, modifié les habitudes des Cordouans des hautes classes à tous les points de vue. Cependant le régime général de la population était demeuré uniforme. Le plat principal, à chaque repas, consistait en viande, bouillie ou rôtie, avec du pain; ce dernier aliment, le seul à représenter les végétaux, manquait même souvent. C'est par courtes périodes seulement que venaient s'ajouter à ces aliments quelques légumes tels que le melon, l'oignon, l'ail et, à l'époque des fruits, des pêches et des pommes, plantées jadis en grande quantité par les jésuites.

La boisson populaire, qui remplace le thé et le café, est l'Yerba maté (thé d'Ilex paraguayensis). Elle est encore aujourd'hui indispensable aux riches comme aux pauvres.

L'aliment par excellence était donc la viande, parfois mauvaise et même toxique, dont j'ai parlé en 1895 dans le „*Tijdschrift voor Geneeskunde*".

Il semble que les Argentins, et aussi les Cordouans, aient acquis par hérédité un colossal pouvoir digestif pour les albuminoïdes. Leurs dyspepsies tout au moins sont plus fréquemment provoquées par l'abus du maté, des liqueurs fortes et du tabac que par celui de la viande.

Cette alimentation si riche en albumines et dérivés aurait-elle quelque part dans les maladies si extrêmement fréquentes du cœur et des gros vaisseaux?

———

Chapitre III. Morbidité.

La famille cordouane vient d'être définie d'après son histoire généalogique. Elle peut l'être encore par ses caractères physiologiques, psychologiques et pathologiques.

Petits, d'un faible poids de corps, de forme exceptionnellement bien prise, presque tous les Cordouans appartiennent au type foncé, à cheveux noirs, et peau assez fortement pigmentée. Les yeux sont très foncés, l'expression du visage très mobile et intelligente. Les manières sont particulièrement agréables même dans les basses classes.

Le crâne, d'après mes mesures, est orthocéphale d'ordinaire, souvent dolichocéphale, rarement brachycéphale. Dans ce dernier cas ce sont plus spécialement les caractères Quichua qui se révèlent dans le teint et la couleur des cheveux.

On observe le type blond et des albinos véritables. Dans ce dernier cas l'histoire de la famille montre toujours qu'il y eut croisement avec des individus de race nègre.

En proportion des autres provinces argentines, c'est Cordoba qui a fourni les intelligences les plus saillantes. Il est évidemment difficile de dresser une statistique à ce propos, mais il est incontestable que surtout dans le domaine politique et juridique, Cordoba a fourni un grand nombre d'hommes supérieurs. Telle est d'ailleurs la raison pour laquelle Cordoba remplit toujours, dans l'histoire de la République argentine, un rôle considérable comme centre politique, dont il a fallu tenir compte même aux époques de la plus grande misère sociale et économique.

Les militaires cordouans se sont également conquis une place d'honneur dans l'histoire de la République, tant par leur courage et leur intelligence que par leur obéissance à la discipline.

Ajoutez à ceci l'énorme résistance des Cordouans, qui s'est spécialement révélée dans les longues marches et les opérations militaires difficiles, alors qu'ils ne recevaient qu'une mauvaise

nourriture et étaient mal protégés contre le climat parfois très rude. Tout cela a permis à Cordoba d'occuper une place bien plus élevée que le reste des provinces argentines de l'intérieur.

Des maladies organiques du cerveau et de la moëlle épinière sont relativement rares. C'est dans les dernières années seulement, surtout après la crise de 1890, que l'on observe une forte augmentation des maladies mentales. Les troubles fonctionnels psychiques, tels que le nervosisme, la neurasthénie, ont considérablement augmenté dans ces dernières années. Presque tous les Cordouans sont névropathes, et des causes en apparence insignifiantes suffisent à provoquer le choc ou le collapsus nerveux total, surtout la paralysie du cœur, accident caractéristique dans la famille cordouane.

L'épilepsie entraînant l'idiotisme s'observe, mais est relativement rare.

Le système nerveux du Cordouan est caractérisé par la facilité avec laquelle on produit les réflexes. Ceux-ci se laissent diagnostiquer comme épilepsie réflexe, syncope et paralysie réflexe du cœur. L'expérience de Goltz ne pourrait se répéter mieux, comme expérience clinique, qu'à Cordoba. En effet, des troubles abdominaux relativement insignifiants y provoquent des troubles énormes du pouls, tout à fait disproportionnés quand on les compare à l'accident qui en est la cause.

La même chose peut s'appliquer au cerveau. Des causes relativement minimes produisent avec la plus grande facilité des syncopes très graves, reposant probablement sur une crampe des grandes artères du cerveau. Souvent ces syncopes passent insensiblement à la mort subite, la „muerte repentina", si redoutée à Cordoba, et à juste titre.

Ce qui frappe encore dans l'extérieur des Cordouans, c'est l'énorme fréquence de la dentition de Hutchinson. Ce phénomène trouve son explication naturelle dans la fréquence des lésions syphilitiques; mais il y en a encore un autre que je n'ai jamais rencontré ailleurs dans mes voyages, et dont

j'ignore s'il a jamais été observé. C'est l'absence totale des deux incisives du milieu, tantôt et plus souvent à la mâchoire supérieure, tantôt à la mâchoire inférieure. Les deux incisives externes, quoique particulièrement larges, ne suffisent pas cependant à remplir complètement l'espace libre, mais laissent encore une grande solution de continuité. Comme l'excavation de Hutchinson des incisives médianes est si fréquente, je crois devoir rapporter cette dentition anormale aux lues héréditaires, et je la considère comme une modification de la dentition de Hutchinson proprement dite.

La peau des Cordouans se distingue par une pigmentation très prononcée, un système pileux très développé et une forte sécrétion sébacée. Le lupus ordinaire fait presque complètement défaut malgré la grande fréquence de la tuberculose. De même l'eczéma, l'impétigo, le furoncle, l'anthrax sont rares. Nous conclurons donc que le tissu cutané est résistant, du moins en ce qui concerne un grand nombre des maladies infectieuses.

Eu revanche, ce qui est très répandu, ce sont la variole et d'autres éruptions exanthématiques aigues, lesquelles toutefois suivent une voie d'infection différente. Souvent on observe aussi le lupus érythémateux, la gale, l'épithéliome, l'acné, l'athérome, le molluscum, la sycosis et l'herpès tonsurant. La psoriasis, le prurigo, le lichen, etc., sont rares.

La lèpre est endémique et prend surtout la forme tuberculeuse. Cependant cette maladie semble s'éteindre d'elle même Il y avait jadis à Cordoba une léproserie pleine de malades. Mais il y a quelques années, l'hospice a été supprimé comme étant devenu inutile. Il peut y avoir à Cordoba, à l'heure actuelle, dix cas de lèpre, et certainement pas davantage.

Un fait étonnant, en présence de l'extension énorme prise par la syphilis et les maladies vénériennes, c'est le petit nombre de dermatoses syphilitiques La rupia, la sycosis luétique, l'impétigo sont rares. Même la roséole fait souvent défaut dans le stade de développement complet de la syphilis et

du typhus. Inoculée d'un Cordouan à un étranger, la syphilis présente sans exception ses symptomes cutanés. Ce qu'on observe toutefois chez les Cordouans, ce sont de volumineux condylomes, de même les condylomes acuminés.

Le cours de la syphilis chez les Cordouans est généralement calme, la race étant déjà syphilisée. La même syphilis, inoculée à un étranger, surtout des Italiens du Nord et des Anglais, offre un caractère bien plus impétueux. Le développement pris par l'alcoolisme à Cordoba a également modifié quelque peu le cours de la syphilis. Il n'est plus aussi calme chez les individus d'un certain âge, à cause de la dépression produite par l'alcool dans l'organisme

Je n'ai rencontré, chez les Cordouans, que deux cas de syphilis cérébrale grave; tous les autres s'observèrent chez des étrangers. Cela n'empêche que souvent j'eus sous les yeux des tumeurs de la base du cerveau, accompagnées de leur action caractéristique sur la circulation du sang dans le nerf optique, même de phénomènes de tension dans le nerf vague. Il s'agissait dans tous ces cas de tumeurs luétiques, ce qui fut confirmé par les effets du traitement. Les inoculations de chancre mou, bien que produisant souvent des bubons, n'entraînent généralement pas d'accidents graves, et se terminent d'ordinaire sans complications, telles que le phagédénisme ou le serpiginisme. Le cours de ces inoculations est de nouveau totalement différent chez les immigrants. Aussi suis-je tenté de voir dans cette accoutumance relative moins une atténuation du virus qu'une adaptation de la race.

La gonorrhée est excessivement fréquente, et avec elle toutes ses conséquences. Surtout la conjonctivite des nouveaux-nés et des adolescents, qui, par défaut de soins au juste moment, dégénère fréquemment en modifications secondaires de la cornée, avec prolapsus de l'iris, synéchies, staphylomes, etc La même cause explique encore l'énorme fréquence de rétrécissements, d'affections de la vessie, d'endométrite, etc.

Si nous nous en tenons encore à l'organe de la vue, nous

trouvons comme autres conséquences de lues héréditaires différentes formes de kératite, souvent accompagnées d'affections nasales et influencées par elles. Telles sont des modifications profondes de la muqueuse, la carie du squelette du nez, etc.

Je vis aussi la syphilis acquise entraîner plusieurs fois la kératite parenchymateuse.

Parfois aussi l'œil est affecté par des végétations adénoïdes dans la cavité naso-pharyngienne, et souvent il vient s'y ajouter de l'hypertrophie des tonsilles et des catarrhes des trompes d'Eustache. Ces affections sont les causes les plus fréquentés de surdité. Les altérations plus profondes du processus mastoïde, du limaçon et des canaux semi-circulaires sont rares.

Le ptérygion est extrêmement répandu, plus encore cependant dans les provinces septentrionales qu'à Cordoba même. Lopez et plus tard M. Fuchs ont attribué un grand rôle, dans l'apparition du ptérygion, à la pinguécula. Il est incontestable que dans le climat septentrional de l'Argentine une pinguécula donne presque constamment naissance à un ptérygion. Mais souvent aussi ce dernier se forme sans pinguécula préalable. Les stades initiaux consistent dans ce dernier cas en une conjonctivite bulbaire linéaire, due à ce que, les yeux étant mi-clos, une portion de la conjonctive n'est pas couverte par les paupières. Ces stades initiaux disparaissent en hiver pour se reproduire au printemps; parfois l'intervention chirurgicale n'est nécessaire qu'au bout de quelques années. Il y a d'habitude deux ptérygia dans chaque œil, un externe et un interne. Parfois il se développe une pinguécula apparente au sommet. Dans ce dernier cas l'œil, très irrité en été, a un aspect très rassurant en hiver, et conserve cet aspect, la pinguécula persistant au sommet, en Europe, où la lumière n'a pas l'intensité qu'elle a dans l'Argentine.

Bien des ptérygia sans pinguécula disparaissent spontanément en Europe au bout de quelque temps. Mais rentré dans

l'Argentine, le malade a, en été, une rechûte, qui réclame l'intervention chirurgicale.

Il est intéressant au point de vue pathologique que l'ophtalmie granuleuse est presque totalement inconnue à Cordoba. Elle ne parvient pas à s'y implanter, malgré qu'elle soit fréquente à Buenos-Aires, comme au Brésil et au Paraguay, et qu'elle soit constamment importée à nouveau d'Espagne et d'Italie. L'école d'Amsterdam s'est, il est vrai, prononcée contre le caractère contagieux des granulations palpébrales, mais je ne puis cependant partager cette opinion, car j'ai observé un petit nombre de cas de contagion, qui ne sauraient s'expliquer d'autre manière.

La plupart des cas d'ophtalmie granuleuse que j'ai eus en traitement s'observèrent chez des étrangers. Je n'ai soigné en tout que trois Cordouans, dont l'un avait contracté l'infection au Paraguay. Cependant le cours de la maladie n'est pas très bénin dans ces contrées, et j'eus souvent l'occasion d'observer et de corriger les stades terminaux graves de l'affection, tels que la xérose de la conjonctive, l'atrophie des tarses, etc.

On rencontre encore journellement, comme suites de la syphilis, l'iritis, l'irido-choroïdite, le glaucome secondaire, la cataracte polaire postérieure, etc.

Des affections de la rétine et des nerfs optiques sont rares et le plus souvent le résultat de tumeurs de la base du cerveau, que j'eus à soigner à diverses reprises, comme je l'ai déjà dit ci-dessus.

Grâce à la rareté relative de la myopie, les altérations secondaires telles que le décollement de la rétine, le staphylome postérieur, etc. s'observent rarement. L'œil des Argentins est d'ordinaire hypermétrope; le glaucome simple est très fréquent. L'usage des lunettes toutefois s'est beaucoup répandu dans ces dernières années, et la presbyopie, si souvent la cause du glaucome, est actuellement presque toujours corrigée. Aussi cette maladie, surtout les formes graves, ont-elles beaucoup

diminué, et l'intervention de l'opérateur n'est-elle que rarement nécessaire aujourd'hui.

La rétinite pigmenteuse, avec héméralopie prononcée, fut rencontrée dans une même famille, savoir chez la mère, la fille et deux enfants de celle-ci C'est donc une propagation directe dans la ligne féminine.

On ne rencontre que dans le plus petit nombre des cas, chez les Cordouans, une vision absolument normale, alors même que les lésions pathologiques font totalement défaut. Ceci est vrai encore de l'audition et peut être de l'olfaction, mais les méthodes de mesure de ce dernier sens sont encore très imparfaites.

Le daltonisme ne fut observé que chez deux étrangers, qui, se présentant comme conducteurs au chemin de fer, furent examinés et écartés. C'étaient l'un et l'autre des Anglais ; l'un avait d'ailleurs une vision normale, le second était astigmate et présentait des synéchies postérieures.

L'hypermétropie il est vrai est la règle pour l'œil des Cordouans. Cependant il y a quelques familles caractérisées par la myopie et l'astigmatisme. Toutes ces familles ont un type sémitique très prononcé. L'hérédité de la myopie et de l'astigmatisme put dans presque tous les cas être poursuivie dans trois générations. Deux de ces familles sont particulièrement caractéristiques à ce point de vue : les axes maximums ont absolument la même direction, bien que la distance focale des lentilles cylindriques soit quelque peu différente.

Très souvent l'astigmatisme est accompagné d'hypermétropie. Les axes maximums, dans des centaines de cas, étaient verticaux, avec la déviation maximale de 45° vers l'extérieur. Des déviations vers l'intérieur sont beaucoup plus rares. Je ne trouvai que dans deux cas une exception à cette règle. Dans le premier, chez un Cordouan de 56 ans, l'axe maximum était complètement horizontal : Asm. 3 et 3½ D, combiné avec l'hypermétropie et naturellement la presbyopie. Dans le second cas, chez la fille d'un Français et d'une Cordouane, âgée de 19 ans, j'observai Asm. 1½ avec emmétropie.

Le cristallin montre déjà à un âge relativement peu avancé des réflexes très prononcées. L'arc sénile s'observe souvent dès la 28e à la 30e année. Cependant les cataractes séniles sont rares, non seulement chez les Cordouans, mais dans la population tout entière. Ce fait est en désaccord avec l'influence admise par M. Hirschberg, de la vive lumière du soleil, tant directe que réfléchie, sur l'apparition de la cataracte sénile, ce qui expliquerait le succès des réclinateurs dans l'Extrême Orient.[1])

Sans avoir procédé à des déterminations photométriques, je crois pouvoir admettre que l'intensité de la lumière, à Cordoba et dans ses environs, n'est pas plus faible que dans les localités visitées par M. Hirschberg. A Cordoba s'observent des ptérygia, dans l'Extrême Orient la cataracte. Ne faudrait-il pas songer plutôt à des influences de race, la vive lumière trouvant, comme point de moindre résistance, chez l'une le cristallin, chez l'autre la conjonctive?

Ma statistique d'opérations de cataracte, pour les raisons ci-dessus indiquées, est peu abondante. Elle ne comprend que 86 individus, avec 108 extractions du cristallin

Les cas d'individus jeunes avec cataracte sénile que comprend ma liste se composent de: 1. une femme cordouane (de la Sierra) de 28 ans; 2. une femme espagnole de 44 ans, dont la famille présentait la cataracte prématurée à l'état héréditaire; 3. un homme argentin (province de Santa-Fé) de 52 ans. Aucun de ces individus ne souffrait de glucosurie.

Le cas 1 était très intéressant, car la femme, à cheveux gris, m'avait semblé beaucoup plus âgée. Les souffrances physiques et morales, suites de la misère et de la faim, semblaient être l'unique cause de cette sénilité précoce. La menstruation avait cessé depuis quatre ans.

Après extraction heureuse des cristallins et grâce au bon traitement de l'hopital, la femme recouvra littéralement sa

---

[1]) *Centralbl. Augenheilk.* 1895.

jeunesse. Les règles se rétablirent normalement. Au bout de cinq mois passés chez nous, les cheveux de la malade étaient redevenus noirs Comme dans la suite sa position sociale resta bonne, cette nouvelle jeunesse persista encore douze ans. Au commencement de 1896, le même sujet se représenta une seconde fois à la clinique.

J'eus à opérer la luxation spontanée des deux cristallins chez une lépreuse de 26 ans Je ne pus observer dans l'un ou l'autre des yeux un trouble quelconque dû à la lèpre, sauf une très grande fluidité du corps vitré.

L'anosmie partielle et parfois totale s'observent comme conséquence des affections très fréquentes de la muqueuse nasale et du squelette du nez. Un cas d'anosmie totale, dans lequel j'eus à opérer la résection du squelette nasal presque entier, s'améliora beaucoup après l'application du courant d'induction.

Je citerai encore comme curiosité un cas de fibrochondrome pendulaire, chez une jeune fille, aux lobes des deux oreilles. Jamais l'enfant n'avait porté de boucles d'oreille, ce qui exclut une cause traumatique. La mère et une des sœurs présentaient la même anomalie, mais à un moindre degré de développement; elles rapportent que la grand'mère était dans le même cas. C'est donc un exemple d'hérédité directe, ce que d'ailleurs Knapp a montré déjà il y a longtemps

Une curieuse maladie du nez, qui s'observe non seulement à Cordoba, mais dans toutes les provinces occidentales, est provoquée par une mouche qui dépose ses œufs dans la muqueuse nasale. Les larves éclosent, et dans des cas très rares elles peuvent percer la lame criblée, pénétrer dans la cavité du crâne, et ainsi entraîner la mort J'ai vu arriver ceci une ou deux fois. Cette maladie a été décrite en détail par notre éminent compatriote, le docteur Weyenbergh, en collaboration avec MM. Lesbini et Conil. (Sur la myose, etc.).

Le goître est excessivement fréquent, de même que dans les autres provinces argentines. La microcéphalie et le crétinisme toutefois sont inconnus à Cordoba.

Les poumons de la famille cordouane, malgré qu'elle habite un climat de grande altitude, sont faibles et ne résistent guère à l'influenza aigue et la tuberculose chronique. C'est ce que montre déjà l'énorme mortalité due à ces deux affections. La débilité pulmonaire se prononce encore davantage à la suite des troubles prématurés du cœur et des artères. Sans qu'il y ait infection évidente, sans qu'apparaisse par exemple très souvent le rhumatisme articulaire, qui ailleurs occupe la première place dans l'étiologie des affections cardiaques, les formes cliniques qui s'observent le plus souvent sont la sclérose générale avec hypertrophie du cœur, les anévrismes des gros vaisseaux et spécialement de l'aorte (je traitai deux cas d'anévrisme de l'artère anonyme), le „Corrigan's disease" etc. Les maladies correspondantes des reins, provoquées par cette sclérose des artères, s'observent journellement, de même que l'atrophie lente et l'albuminurie chronique qu'elles entraînent à leur tour.

Les Cordouans en particulier se caractérisent par le nervosisme du cœur, fréquent d'ailleurs (voir les tableaux) chez tous les Argentins. Aussi des causes réflexes en apparence insignifiantes suffisent elles souvent à produire l'angine de poitrine et la paralysie aigue du cœur. L'asthme bronchique aussi est très répandu, et est toujours héréditaire, de même que les paralysies aigues èt les névroses du cœur.

Les premiers cas de mort subite auxquels j'assistai ne pouvaient manquer de faire sur moi grande impression. Je songeais alors, comme seule cause possible, à des anévrismes latents des gros vaisseaux, dont le moment de rupture était arrivé. Mais l'observation clinique ultérieure, et surtout 27 autopsies que par un heureux hasard, et en ma qualité d'examinateur d'anatomie pathologique au jury de l'Etat, je pus diriger et suivre en personne, me mirent sur la voie réelle.

Dans dix cas seulement sur vingt-sept j'observai la rupture d'un anévrisme de l'aorte; dans cinq autres il y avait un anévrisme à son début; dans cinq cas encore apoplexie céré-

brale; dans tous les autres la cause résidait dans une affection organique du cœur, et c'était surtout le mal de Corrigan qui dominait. Dans aucun des cas cependant les modifications pathologiques du cœur ou de l'aorte ne semblaient suffisantes pour expliquer la mort. Il n'y avait ni du côté du cerveau, ni de celui des poumons ou des organes abdominaux des troubles sensibles, et je me vis donc forcé d'admettre une névrose du cœur, mais dans un organe déjà malade.

Le cœur et les poumons semblent donc être surtout les points vulnérables. Les organes abdominaux au contraire ne présentent rien de bien particulier.

Les dyspepsies par l'abus du tabac, des liqueurs fortes, du sucre, du maté et le régime carné trop uniforme, sont fréquentes. Ce dernier défaut entraîne sa conséquence habituelle, la coprostase, qui d'ailleurs résulte souvent aussi du manque de règle dans la vie. Les endoparasites aussi s'observent beaucoup.

Les troubles de la nutrition causent souvent la lithiase biliaire; la glucosurie et l'oxalurie sont exceptionnellement rares. On voit de temps en temps, mais la chose est très peu fréquente, des abcès du foie.

On serait tenté d'admettre que la muqueuse intestinale n'est pas robuste et trop sensible au virus typhique. Cependant le régime anormal auquel l'individu est souvent soumis déjà dès les premiers mois de la vie provoque comme partout ailleurs une débilité de la muqueuse intestinale, qui devient bientôt permanente, et rend extrêmement facile l'inoculation ultérieure de toute espèce de virus.

Sauf le nervosisme dont il a été fait mention, les organes centraux ne sont donc en général pas débiles. Les organes périphériques de la locomotion sont de leur côté bien formés et solides. Les pièces du squelette sont fines mais robustes. Le rachitisme, la carie, les nécroses aigues ou chroniques du squelette sont très rares. Aussi les tumeurs blanches, la coxalgie, les cyphoses, les scolioses, qui envahissent parfois complè-

tement certaines cliniques européennes, sont-elles ici exceptionnelles. Ce fait est certes remarquable quand on songe à la grande fréquence des lésions syphilitiques et de la tuberculose.

Les mêmes règles s'appliquent au système musculaire. Bien que peu volumineux, les muscles sont robustes, et résistent bien à un travail prolongé, pourvu qu'il ne soit pas trop rude. Le rhumatisme musculaire est toutefois très fréquent.

De même que les cavités articulaires, les cavités pleurale et péricardique résistent extrêmement bien aux infections bactériennes. Les pleurésies tuberculeuses et rhumatismales sont rares, ainsi que la péricardite. Ceci est encore un fait étonnant, vu la fréquence de la tuberculose pulmonaire. Tandis qu'ailleurs cette affection retentit si facilement sur la plèvre, les Cordouans ne présentent que très rarement des phénomènes de ce côté.

Tous les animaux supérieurs présentent une dépression physiologique durant les mois d'hiver. La croissance des poils se modifie, la peau perd son éclat, et la puissance de travail de l'animal diminue alors même que la nutrition est égale à ce qu'elle est en été. C'est ce que savent presque tous les propriétaires de chevaux de somme. La même chose est vraie de l'homme. En hiver, il peut moins produire, et la dépression physiologique le rend temporairement débile. Il est plus facilement victime d'une infection quelconque. La différence de caractère du type humain en hiver et en été varie suivant la race. Elle dépend aussi de la latitude, ou mieux des variations du climat en été et en hiver. Dans la famille cordouane la différence est très prononcée, et la force de résistance est bien moindre pendant la saison froide. Ceci explique la mortalité plus forte dans cette saison, surtout par suite des maladies qui affectent les points sensibles.

La vie pratique aussi bien que l'histoire nous offrent journellement l'occasion d'observer les suites des unions consanguines. Dans les races canine, chevaline et bovine, il prend constamment naissance des produits de croisement nouveaux,

dont la constance dépend souvent de la mode ou des intérêts financiers et commerciaux. Souvent aussi ces races dégénèrent, comme nous l'observons dans l'histoire de bien des races de chevaux, et font place à d'autres, mieux douées. Très souvent ces vieilles races acquièrent certains défauts qu'il n'est plus possible d'éliminer, et qui sont devenus héréditaires tant par la propagation directe dans la ligne descendante que par la permanence des conditions défavorables dans le sol et le climat.

En divers endroits de l'Europe il s'est opéré, sur une grande échelle, des mariages consanguins dans les races humaines, d'où résultèrent des nations douées de tendances „localistiques" très prononcées. Les grandes guerres, l'église, les lois dans la suite, empêchèrent jusqu'à un certain point le croisement trop intime dans le sein d'une même famille.

Il serait difficile toutefois de trouver dans l'Europe entière un exemple du même genre que Cordoba, où un petit nombre d'individus furent forcés, par isolation presque complète, de se multiplier par croisement interne. Deux cas typiques peuvent jusqu'à un certain point être comparés à celui-ci. Le premier nous est offert par les Juifs, qui, dans leur exode, furent soigneusement maintenus à l'abri de tout mélange avec des étrangers. Mais ici existaient les admirables lois de Moïse, qui rendaient presque impossible la propagation des maladies vénériennes, et avaient de plus à toute évidence pour but d'éliminer du peuple israélite les éléments débiles, les sujets robustes seuls contribuant à la reproduction. En présence d'une sélection pareille, le croisement interne ne pouvait manquer de donner de bons résultats, surtout si le nombre initial des individus était suffisamment grand, de manière qu'il pût y avoir union entre individus de parenté assez distante.

Les boers de l'Afrique méridionale, spécialement dans leur exode de 1835, nous offrent un second exemple. Chez cette race métisse, originaire surtout des anciens huguenots et d'éléments hollandais, les principes religieux très sévères ren-

daient les maladies vénériennes excessivement rares. Dans l'émigration, le „trek" si rude de 1835, les débiles durent ou rester ou mourir, sans que leur existence fut assurée par des médecins. Il disparurent en conséquence et ne trouvèrent pas l'occasion de se multiplier.

A Cordoba l'isolation eut des conséquences toutes différentes. La prostitution et le libertinage étant dans toute leur splendeur, la syphilis et les maladies vénériennes régnant grâce à elles, peut-être aussi le nombre des Cordouans étant trop faible à l'origine pour une isolation pareille, les résultats furent absolument l'inverse des deux cas cités plus haut. Moïse cherchait et obtint l'amélioration de la race; les Sud-Africains l'obtinrent sans la chercher, comme un résultat direct de leur isolement; les Cordouans arrivèrent, par leur vie stationnaire, soumise à l'influence constante de la syphilis et d'autres affections, à une dégénérescence indéniable. Ceci malgré que l'on doive accorder que certaines qualités, telles que l'intelligence, la beauté et la grâce des formes, soient devenues permanentes ou se soient même accrues grâce à la fécondation consanguine.

Chapitre IV. Données hydrographiques et géologiques.

Il y a presque partout un parallélisme plus ou moins prononcé entre les cours d'eau superficiels et profonds. Cet état de choses peut être troublé parfois par des exhaussements du sol ou par d'autres causes, mais dans tous les cas cette modification demeure locale. L'explication naturelle de ce fait, c'est que les couches les plus récentes du sol ont subi des processus identiques ou tout au moins analogues à ceux subis par les couches qui les précèdent immédiatement.

Les cours d'eau principaux qui arrosent Cordoba et les environs ont tous leur source dans la Sierra. Cette Sierra est la formation la plus ancienne de l'Argentine tout entière; elle

est dirigée du N. au S., parallèlement à la Cordillère, et se compose essentiellement de granit, gneiss, trachyte, etc., c'est à dire de roches métamorphiques.

On rencontre çà et là dans la Sierra des formations volcaniques: lave, ponce. Au pied de la chaîne, recouvrant les roches métamorphiques, il y a, outre des produits secondaires de modification, du calcaire: spath calcaire ou marbre, etc. Sur cette couche calcaire, qui n'affleure que ça et là, s'étend la Pampa de Cordoba, renfermant dans ses couches profondes les fossiles typiques de la période tertiaire (Edentés). Le tout est représenté en profil schématique fig. 1.

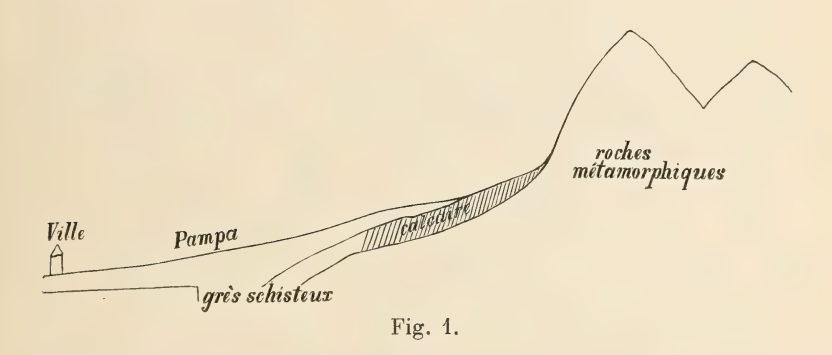


Fig. 1.

La Pampa doit donc être considérée comme une plaine de produits détritiques de la Sierra. Elle est en effet particulièrement riche en feldspath et nous y trouvons tous les éléments meubles caractéristiques formés par érosion aux dépens des roches métamorphiques de la chaîne voisine.

Celle-ci est dirigée du N. au S., et ses canaux de décharge présentent en général un cours O.-E.

Dans une figure schématique des cours d'eau, nous pourrons délimiter par une ligne telle que *a b a'* (fig. 2), le bassin du Rio Primero, qui nous intéresse le plus directement comme rivière d'alimentation de Cordoba.

La fig. 3 représente un profil schématique, coupant le cours des Rio 1ro, Rio 2do et Rio Carnero.

Les rivières principales de la Sierra, savoir les Rios 1ro et 2do, descendent jusqu'au Mar Chiquita, un lac d'eau salée, probablement le vestige du grand lac ou de la mer existant jadis èn cet endroit. La Pampa, depuis la Sierra jusqu'au Mar Chiquita, n'est que le fond de cette mer, comblé par la Sierra et de plus soulevé (fig. 4).

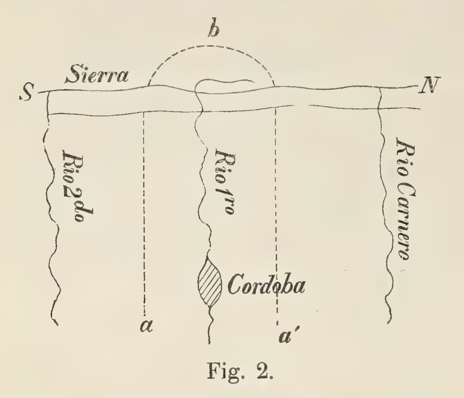


Fig. 2.

Durant ce travail de comblement et d'exhaussement, il y eut soulèvement d'îles du sein de la mer, ce qui provoqua, comme aujourd'hui encore, des modifications du

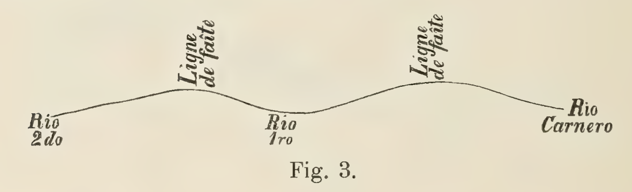


Fig. 3.

cours des rivières et de l'emplacement des lacs, qui baignaient les parties exhaussées.

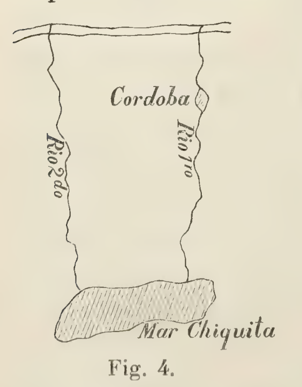


Fig. 4.

Certains vestiges de ces anciens lacs existent encore, et à divers niveaux. La ville de Cordoba elle même n'est qu'un ancien bassin dû à un élargissement local, et il en est de même de la Lagunilla, un réservoir des eaux de la Sierra et de la Pampa environnante, réservoir situé à bien plus grande altitude que la ville (fig. 5).

Beaucoup de rivières se divisent dans leur longueur en trois sections principales: 1c un cours supérieur tumultueux; 2° un lac, qui

sert de régulateur; 3° un cours inférieur tranquille, qui plus tard, quand il a perdu sa force de courant, donne naissance à des deltas.

Il en est ainsi du Rio primero. Le cours supérieur forme la partie comprise entre la Sierra et Cordoba. Cordoba même représente le lac. Le cours inférieur s'étend ensuite jusqu'au Mar Chiquita. La partie d'amont a une chûte de 6 m. par kilomètre. Cette chûte est de 3 m. p. k. dans le lac et de 2 m. p. k. dans le cours inférieur.

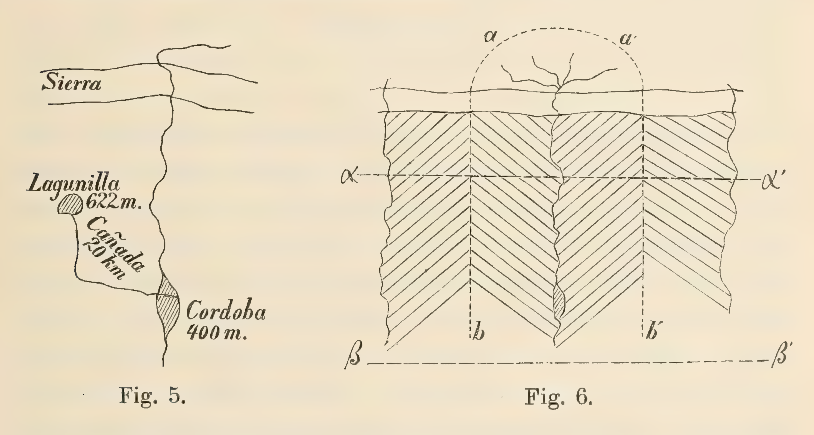


Fig. 5. Fig. 6.

La ville de Cordoba est donc un lac ou un lit de rivière, alimenté, comme le montre la fig. 6, par la Pampa environnante. Les eaux d'infiltration descendent donc de la zone *a a' b b'* et pénètrent par absorption dans le sous-sol. Les bords du lac sont occupés depuis longtemps, grâce à l'action des eaux, par des formations riveraines, dont l'ensemble constitue un zone d'absorption des eaux descendant de la Pampa (fig. 7). C'est donc ainsi que la ville est pourvue d'eau dans le sous sol.

Cette constitution géologique de la contrée fait aisément comprendre que: 1° lors des modifications d'équilibre dans la Sierra, qui se font presque journellement sentir sous forme de secousses du sol; 2° lors d'afflux irréguliers d'eau et de débris dans la Pampa, il doive s'opérer de temps en temps dans

la plaine des changements de niveau. A ces causes viennent s'ajouter d'ailleurs les plissements que l'on peut démontrer directement aujourd'hui encore entre les bassins des Rios 1° et 2°.

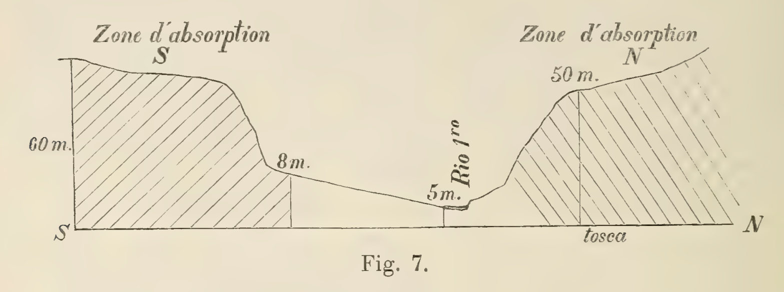


Fig. 7.

Le bassin entier de l'ancien lac jouit antérieurement d'un repos relatif, pendant lequel les eaux avaient un niveau assez élevé. A cette époque se déposèrent sur le sol, de leur solution, un mélange de calcaire et d'acide silicique, accompagnés, à l'état détritique, d'autres minéraux tels que de l'alumine, du feldspath et du sable. Le tout forma un conglomérat, qui prit dans la suite, sous la pression des couches surincombantes, une plus grande consistance. Le résultat de ces actions diverses, du grès schistoïde, forme actuellement une couche imperméable, la *tosca*, d'épaisseur assez peu uniforme, puisqu'elle fut déposée sur un terrain inégal. Elle fait d'ailleurs défaut d'ordinaire au pied de la Sierra, attendu qu'elle ne put se déposer sur cette surface fortement inclinée.

La tosca forme le sous-sol toujours présent dans la zone $\alpha \alpha' \beta \beta'$ fig. 6. Grâce à son imperméabilité, elle empêche les eaux d'infiltration de pénétrer dans des couches plus profondes.

La tosca est bien moins fortement inclinée que le sol à sa surface. A l'emplacement du lac de Cordoba, par exemple, on la trouve à une profondeur de 8 à 4 mètres ou moindre encore, quand on se rapproche de la rivière, mais cette profondeur augmente dans le sens opposé, de manière à atteindre 45 à 60 mètres à l'endroit des collines de Cordoba. C'est ce qu'ont permis d'observer les puits.

Ce qui précède suffit à faire comprendre les propriétés géologiques et hydrographiques des couches superficielles. A plus grande profondeur, voici ce qu'on observe. Quand on a perforé la première tosca, on rencontre de nouveau du sable avec cailloux roulés, évidemment originaires de la Sierra. A 5 mètres environ au-dessous de la première tosca, on arrive à de l'eau et à une deuxième tosca, qui semble correspondre à la première tant par sa composition physique que chimique. Je n'ai pas eu l'occasion d'étudier cette couche de plus près; je ne puis donc que faire l'hypothèse suivante au sujet de l'origine de cette couche. Avant le lac dont le bassin de Cordoba est un dernier vestige, il en existait, dans la Pampa, un autre, qui s'est comblé peu à peu par les débris: cailloux roulés et sable, amenés par les rivières de la Sierra. Là-dessus s'est formée une tosca des mêmes éléments minéraux que plus tard: du calcaire et de la silice, du sable et de l'alumine, ces derniers produits de désagrégation du granit et d'autres roches. Ainsi fut emprisonnée une eau minérale qui depuis des siècles n'a pas été souillée de substances organiques fraîches, et est donc complètement stérile, comme j'ai pu le démontrer cliniquement lors de l'épidémie de choléra de 1886—87 (voir *Tijdschr. v. Geneesk* 1888).

On a pu montrer, en divers autres endroits de la Pampa, l'existence de cette deuxième et même d'une troisième couche de tosca. Et malgré qu'il ne soit pas démontré que l'on retrouve ces couches partout, cela n'en est pas moins probable quand on songe à l'uniformité relative de la Pampa.

Ces couches profondes n'ont d'ailleurs pas grand intérêt pour mon sujet, et je me contente d'avoir signalé leur existence.

J'ai déjà indiqué en partie, dans une série de figures schématiques, la manière dont Cordoba est alimentée d'eau, en surface comme en profondeur. Située dans une dépression de la Pampa, la ville reçoit de la plaine environnante quantité de sources, qui donnent au lac des rives très déchiquetées (*aadd* fig. 8). Les tranchées profondes ont, aux époques de

sécheresse, un aspect très rassurant, mais lors des pluies abondantes les ruisselets prennent soudain le caractère de vrais torrents de montagne.

Le sol de ces vallées est formé de sable poreux, et le système entier *abcd* constitue une zone d'absorption, où disparaît une grande partie des eaux pluviales qui descendent de la Pampa. Ces eaux filtrent alors à travers le sous-sol dans la direction de la rivière.

On peut donc admettre a priori que le niveau des eaux du sous-sol est en rapport direct avec la quantité de pluie tombée. Plus cette quantité est considérable, plus il s'infiltre d'eau et plus celle-ci s'accumule à un niveau élevé. C'est ce que d'ailleurs on peut directement démontrer. Dans les mois à peu près complétement secs, la hauteur de l'eau dans les puits d'altitude un peu forte est nulle ou peu s'en faut. Ceci arrive même quelquefois dans les puits situés plus bas. Au contraire, à l'époque des pluies, la hauteur des eaux est presque directement proportionnelle à la quantité de pluie tombée. Une pluie de courte durée et violente provoque, à cause de la pente prononcée du terrain, un courant plus rapide et une absorption moins complète qu'une pluie donnant au pluviomètre une valeur identique, mais tombant sur un espace de temps plus long.

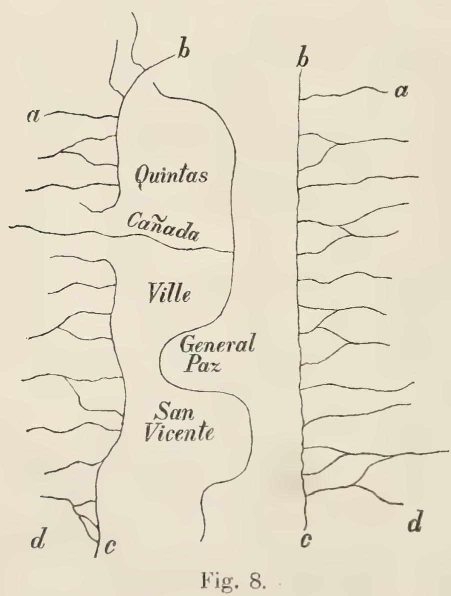


Fig. 8.

On peut toutefois poser en règle, et démontrer sans peine que le niveau des eaux d'infiltration à Cordoba varie propor-

tionnellement à la quantité des pluies. Il est élevé dans les mois humides (en été) et bas en hiver. La sécheresse persiste-t-elle (souvent trois mois et davantage), ce niveau descend à peu près à zéro.

Il n'y a pas longtemps encore, l'eau de boisson de Cordoba était fournie: 1° par les eaux du sous-sol, dans les quartiers éloignés de la rivière; 2° par les eaux même de la rivière pour les riverains. Quelques habitants riches se servaient souvent d'eau de pluie et avaient des citernes dans leurs maisons. Ces citernes toutefois étaient creusées dans le sol, et la contamination des eaux par les restes organiques approchait donc de ce qu'elle était dans les eaux d'infiltration

La longue sécheresse finissait souvent par épuiser les puits. Telle est probablement la raison qui décida le gouverneur, le marquis de Sobremonte, à créer en 1776 un lac artificiel, qui existe encore aujourd'hui, et était directement alimenté par la rivière, au moyen d'un aqueduc spécial.

Ce lac, le Paseo Sobremonte (voir fig. 9), trouve sa décharge vers le bras naturel nommé Canada, ce qui permet de toujours en renouveler les eaux. C'était donc un réservoir artificiel, permettant aux époques de disette de fournir aux Cordouans l'eau nécessaire

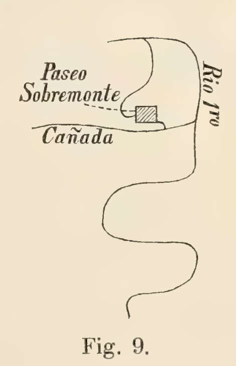


Fig. 9.

Les grandes sécheresses d'ailleurs, entraînant la dessiccation complète des puits, étaient très rares Aussi, pour 95 °/₀ des habitants, l'eau de ces puits, donc l'eau du sous sol, constituait-elle régulièrement l'eau de boisson.

C'est le centre de la ville actuelle qui fut d'abord habité. Comme toujours à cette époque, on ne se préoccupa pas des moyens de faire écouler ou de rendre inoffensives les matières fécales et autres impuretés. Et cette situation s'est prolongée jusqu'à nos jours. On creuse une fosse jusque tout près du niveau des eaux, de préférence à proximité du puisard, (à 3 ou

4 m. de profondeur, celle du puisard étant de 5 à 6 m.). La fosse est-elle remplie, on en creuse une autre, et ainsi de suite. Il n'est donc pas surprenant qu'après tant de siècles le sol du centre de la ville soit saturé de matières en putréfaction. Quand aujourd'hui on creuse en cet endroit, on rencontre, au lieu des couches assez poreuses primitives, une matière grasse et infecte, formée presque exclusivement de détritus organiques.

Il est clair que dans ces circonstances les eaux d'infiltration doivent être presque constamment imprégnées de matières organiques. On pourrait dessiner autour des fosses d'aisance des courbes de contamination, dont le pouvoir d'infection augmenterait à mesure qu'elles sont plus rapprochées du centre.

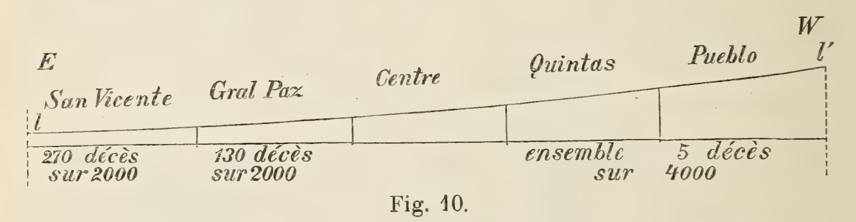


Fig. 10.

On conçoit que si le niveau des eaux du sous-sol s'élève, il en résulte une surface de contact plus grande avec les cercles d'infection. La nocivité des eaux augmente donc avec la hauteur du niveau; et nous verrons plus tard, à l'occasion des épidémies, qu'il en est réellement ainsi.

On voit aussi, d'après la constitution du sol, que les quartiers plus élevés de Cordoba doivent jouir d'une eau plus pure que la partie basse de la ville, puisque les dernières reçoivent comme infiltration dans le sous-sol ce qui descend des hauteurs. Ceci est de nouveau facile à démontrer directement; et nous trouvons en effet que dans les parties basses, où les eaux du sous-sol ont naturellement, dans le voisinage de la rivière, une hauteur plus grande, les infections intestinales sont plus fréquentes en proportion. Prenons comme type d'une

infection par l'eau potable une épidémie de choléra (1886—87), nous arriverons aux résultats illustrés par la fig. 10.

Nous devons remarquer que les quartiers ou les faubourgs nommés ci-dessus avaient à cette époque une population à peu près égale, que nous pouvons évaluer à plus de 2000. Tous ces habitants buvaient de l'eau des puits. La canalisation ne servait en effet qu'au centre de la ville. La différence absolue d'altitude entre *l* et *l'* est d'environ 30 mètres.

J'ai pris moi même copie de ces chiffres, lors de l'épidémie, des rapports officiels faits au Conseil d'hygiène. Je siégeais à ce Conseil et je puis garantir l'exactitude de mes données. La question n'intéressait déjà considérablement alors, et je cherchais à expliquer les phénomènes observés.

En 1882, on se mit à construire une canalisation d'eau. Mais on oublia que les Cordouans d'autrefois avaient commis la faute d'installer leur cimetière au-dessus de la ville. C'est en aval de ce cimetière qu'on construisit l'aqueduc, alors qu'il eût été tout aussi aisé de le faire en amont. La décharge naturelle du cimetière est représentée par trois flèches dans la fig. 11. Les eaux découlant du cimetière devaient donc nécessairement passer dans la canalisation. On filtre il est vrai l'eau d'une manière primitive, mais ceci ne suffit pas à la purifier.

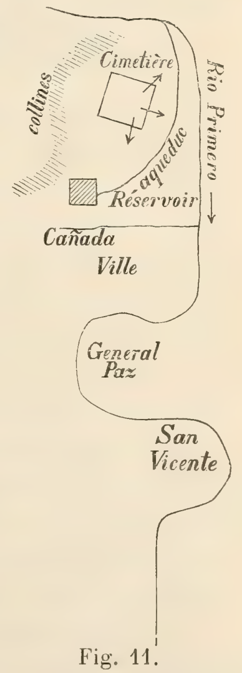


Fig. 11.

A cette époque, l'eau de distribution était meilleure que l'eau de puits, et on observait en effet temporairement une diminution de certaines épidémies. Mais la négligence des gouvernements l'a rendue à l'époque actuelle peut-être plus détestable encore que l'eau du sous sol.

L'influence de l'aqueduc s'est fait le plus nettement sentir

dans l'épidémie de choléra. En 1867, avec une population de 33106 habitants, Corboba eut à enregistrer 100 à 150 décés par jour. En 1886—87, la population étant de 66247 âmes, il n'y eut au maximum que 37 décés. Et encore beaucoup de ceux-ci doivent-ils être mis sur le compte des faubourgs, où il n'y avait pas de distribution des eaux et où l'on devait nécessairement recourir aux puisards. Ces faits frappent d'autant plus que dans bien des villes, Tucuman et Mendoza par exemple, où l'eau était très mauvaise, la mortalité s'éleva pendant longtemps, dans le cours de la même épidémie de 86—87, à plus de 100 décès par jour, sur une population respective de 36000 et 30000 habitants.

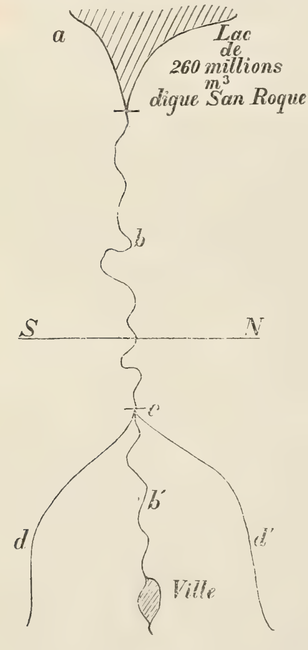


Fig. 12.

En 1883, l'aqueduc étant achevé, on commença à entreprendre des travaux d'irrigation. Le Rio Primero s'était creusé dans la sierra une tranchée profonde; on en utilisa la partie la plus étroite pour y construire un barrage et créer ainsi un lac artificiel, servant de réservoir. On se proposait spécialement d'irriguer la Pampa de Cordoba.

Dans la figure schématique ci-contre (fig. 12), *a* représente le lac artificiel „San Roque", *b* la rivière dans le ravin de la Sierra, *c* la digue „mal Paso", *b'* le Rio Primero, qui au mal Paso a émis les canaux d'irrigation *d* et *d'*.

L'effet de ces travaux sur les eaux d'infiltration se traduit en premier lieu par ce que les deux digues arrêtent le courant et permettent donc à la grande masse des impuretés de se déposer. Mais quand les matières organiques se sont accumulées en quantité considérable, elles sont entraînées, lors de l'ou-

verture des écluses, dans la rivière. Elles s'y mélangent intimement avec les eaux et comme le courant devient beaucoup plus fort lors de l'afflux de ces nouvelles masses liquides, les impuretés ne trouvent plus dans la rivière le temps de se déposer, mais arrivent directement dans le filtre qui ne peut donc les retenir toutes. L'eau qui arrive dans les tuyaux de canalisation est donc déjà souillée; et ceci se reproduit à toute pluie violente, ou quand on lâche une grande quantité d'eau à la fois.

C'est cette dernière circonstance qui a provoqué la recrudescence du typhus en 1890. Le lac San Roque était plein et le gouvernement fit ouvrir les écluses pour une raison demeurée inconnue. Une fois les écluses ouvertes, il n'y eut plus moyen de les refermer, par suite d'un défaut à la machine, que l'on ne put réparer qu'après que le lac se fût complètement vidé. Pendant des semaines entières, le Rio Primero présenta un cours impétueux.

Cette épidémie fut encore favorisée par ce que sur les collines de Cordoba s'étaient établis, surtout sur le versant Nord, des immigrants européens au nombre d'environ deux mille. Ceux-ci puisaient l'eau potable dans les canaux d'irrigation à ciel ouvert. Une terrible épidémie typhoïde éclata au sein de cette colonie. Je les soignai pour la plus grande partie, et l'épidémie ne prit fin que quand ils se furent décidés, sur mes avis, à faire bouillir l'eau de boisson.

Souvent encore on a l'occasion de constater que, de même qu'autrefois, une pluie violente suffit à rendre l'eau absolument impropre à la consommation. Même après avoir passé les filtres, elle est nauséabonde, présente une teinte brun chocolat, et est saturée d'impuretés tant organiques que minérales. On voit même des insectes aquatiques nager dans l'eau filtrée telle qu'on la retire des tuyaux de distribution.

Je citerai un fait pour montrer le danger de cette grande masse de matières organiques, accumulée contre les digues du réservoir. En 1893, une commission alla inspecter les travaux, parce qu'on avait accusé de tripotages les entrepreneurs.

Deux des membres de cette commission, les seuls qui me fussent personnellement connus, vinrent me consulter dès le lendemain pour une diphtérie pharyngienne évidemment contractée lors de l'inspection de la digue du mal Paso. La quantité de matières en putréfaction accumulées ici est si énorme que l'eau du Rio Primero ne peut arriver aux écluses que par un petit nombre de ruisseaux. Un dragueur, qui enlèverait en quelques jours cet amas d'immondices, n'existe pas ici.

Les travaux d'irrigation ont considérablement augmenté la population riveraine du Rio Primero. Elle s'accroîtra davantage encore, quand la crise sociale et économique sévira d'une façon moins intense. Les zones riveraines trouvent dans la rivière leur organe d'excrétion. La pollution des eaux par cette population des rives est inévitable. Il n'y a pas de police qui puisse empêcher cette pollution.

La ville de Cordoba même est bâtie sur de l'alluvion de la rivière. Les eaux descendant, lors des grandes pluies, de la Pampa, surtout de sa partie méridionale, avaient complètement nivelé le terrain. On a réussi en bâtissant dans les squares, à empêcher l'apport ultérieur de matériaux, mais les rues continuèrent cependant à conserver leur niveau primitif. On se mit alors à paver les rues au moyen de cailloux roulés du Rio Primero. Mais des administrations et des corps d'ingénieurs voulurent plus tard améliorer encore l'état des choses. Au lieu de conserver les pentes naturelles des rues, du S. au N. et de l'O. à l'E. ils modifièrent les niveaux et rendirent plus difficile ou même, en certains points, impossible l'écoulement des eaux.

Certaines autorités imaginèrent de conquérir du terrain sur la rivière en la comblant en partie au moyen de détritus de nature diverse. D'autres encore aménagèrent un boulevard du côté ouest de la ville, le long de la rive du fleuve, et y maçonnèrent un mur de quai. Ceci eut pour résultat d'empêcher totalement la filtration des eaux des quartiers avoisinants vers la rivière.

D'autres aménagèrent un lac artificiel, qui élève d'une manière constante le niveau de la rivière et celui des eaux du sous-sol dans quelques-unes des rues principales. Ceci a donc augmenté la morbidité, car le lac ne reçoit que de l'eau polluée, et celle-ci est décantée dans les parties basses de la ville. Les quartiers General Paz et San Vicente ne tireront ainsi qu'un profit très douteux de ces soi-disant améliorations (voir fig. 13).

Sans songer à la contamination des eaux qui devait en résulter, un ancien maire fit construire une blanchisserie en amont de la rivière, et y laisse écouler actuellement tous les déchets de la fabrique. Enfin, et pour couronner le tout, le corps des ingénieurs, fondé cependant à connaître toutes les circonstances que j'ai signalées ici, avait presque oublié l'existence du petit lac cité plus haut, la Lagunilla. Ce bassin est alimenté par les eaux de la Sierra et la plaine en pente douce de la Pampa. Il appartient au domaine du Rio Primero. La Canada, une grande gouttière qui traverse la ville, sert de canal de décharge à cette Lagunilla. Il y a quelque dix ans, on permit de procéder en amont de la Lagunilla à deux ouvrages, savoir un petit chemin de fer pour l'exploitation du calcaire et un viaduc pour le canal d'irrigation méridional (fig. 14). Lors d'une pluie abondante, la Lagunilla se remplit d'eau; et comme les deux ouvrages d'art ne laissaient pas passer suffisamment d'eau, ils ne purent

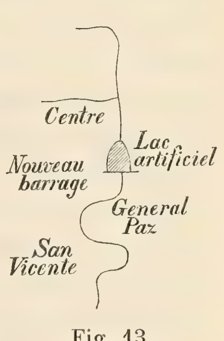


Fig. 13.

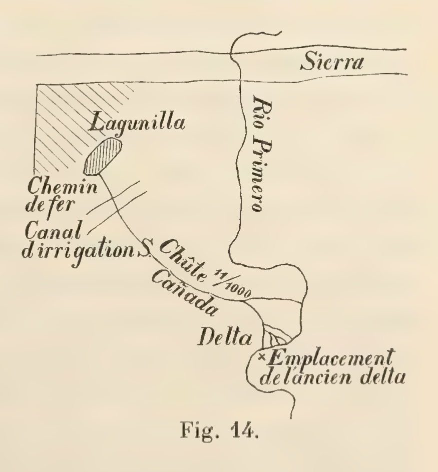


Fig. 14.

résister à la pression des masses liquides accumulées et se rompirent. L'eau se précipita avec tant de violence dans la Canada, aux dépens de laquelle on avait déjà d'ailleurs pris du terrain, qu'une inondation se produisit qui fit monter l'eau dans certaines rues S. N. jusque 2 mètres de hauteur. Il va de soi que la rupture du canal d'irrigation méridional avait encore beaucoup augmenté la quantité d'eau absolue. Le nombre des victimes fut d'une soixantaine [1]).

Dans la partie Sud de Cordoba, une portion de la zone riveraine avait été sacrifiée pour en faire un nouveau quartier. On ne respecta pas les canaux existants, et, en les comblant, augmenta la quantité d'eau qui lors des pluies abondantes dans la Pampa doit nécessairement atteindre la ville. En effet, la Cañada avait formé un delta précisément à l'endroit modifié par le nouveau projet, le projet Crisol, et s'y joignait à d'autres canaux de décharge.

Ce qui trouble encore le cours naturel des eaux, c'est une erreur de l'administration, qui autorisa la compagnie du chemin de fer à construire une gare juste en un des points de décharge les plus importants, du côté E. de la ville. On laisse, il est vrai, la circulation des eaux s'opérer en dessous de la gare, par des canaux souterrains, mais ce remède est insuffisant.

On ne peut donc dire, en général, que les ingénieurs ayant été actifs à Cordoba aient beaucoup contribué au bien être de la ville. Les inconvénients qu'ils ont créés au contraire, et qui se traduisent par le triste état où ils ont mis le drainage superficiel, sont trop évidents pour y appuyer davantage. Ce n'est pas d'ailleurs ici l'endroit propre à donner plus de détails sur ces matières. J'ai simplement voulu indiquer pourquoi et quand les eaux du sous-sol à Cordoba élèvent leur niveau et d'où elles viennent. Je me servirai de ces données pour expliquer l'allure de certaines épidémies.

[1]) La Lagunilla était déjà connue des anciens Cordouans. Vers la fin du siècle dernier, la Cañada fut bordée d'un mur de pierre (Calicanto) pour diminuer le danger d'inondation.

Dans un des chapitres suivants nous allons avoir de plus affaire à la zone d'absorption du lac de Cordoba.

Les rives N. et S. du bassin consistent en une masse poreuse qui absorbe l'eau avec une grande facilité. Les aires *ab* et *a'b'* (fig. 15), surtout la première, où la population est fort dense, ont une grande influence sur les eaux du sous-sol de la ville. En effet, c'est précisément dans ces zones que l'eau filtre directement dans les couches profondes. Ce fait peut se démontrer sans peine. La population pauvre de cette région vit sans aucun contrôle hygiénique et souille constamment l'aire d'infiltration. A l'époque des pluies, une portion des immondices est entraînée, mais une autre pénètre dans les couches du sable poreux et est incontinent soustraite à l'action désinfectante de la lumière solaire. Plus tard en hiver, les vents fréquents et violents du S. ou du N. mettent ces matières devenues sèches en mouvement.

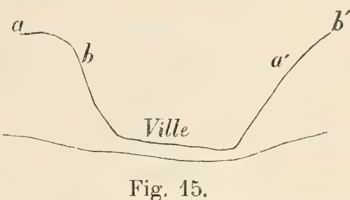


Fig. 15.

L'influence de cette zone d'absorption sur la courbe du typhus ne réclame pas de plus ample démonstration. Son influence sur le cours des infections pulmonaires n'est pas moins réelle. C'est dans ces zones d'absorption que nous sommes forces de chercher le foyer permanent des germes de l'influenza, mis en mouvement par les temps secs et les vents forts.

On observe tout au moins un parallélisme parfait entre la courbe de la sécheresse atmosphérique et la courbe de mortalité. Cette dernière est de plus isochrone avec les vitesses du vent, qui atteignent leur plus grande valeur pendant ces mois de mortalité maxima et d'affections pulmonaires aigues. (Voir courbe 5, Pl. XIII).

Je n'ai pas fait mention, à propos des conditions hydrographiques, des excursions et des sondages que j'opérai, ainsi que des mesures hypsométriques exactes que d'autres avaient entre-

prises lors de la construction de chemins de fer, etc. La communication de ces données n'ajouterait rien à l'exactitude des faits, et n'aurait que ce seul résultat d'étendre considérablement et sans utilité aucune les dimensions du présent travail.

Je citerai cependant quelques faits capables de mieux faire ressortir les résultats de mes observations.

Le fond du lac de Cordoba est formé de couches assez poreuses. Des expériences directes de filtration, que j'effectuai dans deux puits creusés à 60 mètres de distance l'un de l'autre, en direction presque parfaitement S.-N., conduisirent à ce résultat que, une grande quantité de chlorure ferrique étant versée dans le puits Sud, la présence dans le puits Nord en devint évidente au bout de quarante huit heures.

Tel est le cas pour le quartier de Quintas, situé à l'ouest et en amont du centre de la ville, et pour un sol qui, en raison du peu de densité de la population, n'est pas encore complètement contaminé. Il est certain que dans le centre de Cordoba la filtration s'opérera bien plus lentement. Ailleurs encore la pente plus ou moins accusée de la tosca, de faibles différences dans la constitution du sol qui entraînent une modification de son pouvoir capillaire, pourront influer sur la vitesse de filtration.

On conçoit que ni les couches superficielles ni le sous-sol ne sont complètement homogènes. Ça et là il s'est formé de la tourbe; ailleurs encore il s'est déposé des sels soit solubles soit insolubles. Ceci explique que l'eau du sous-sol présente quelques différences de composition suivant l'endroit où on l'a puisée. Elle peut en effet dans sa filtration avoir rencontré des substances différentes. Ceci devient encore plus clair, quand on songe que dans la Sierra se trouvent diverses espèces minérales, modifiées secondairement par l'action des acides organiques, de l'air etc. Des sels résultant de ces réactions chimiques passent en certains endroits en dissolution, comme nous aurons l'occasion de le remarquer.

Tel est l'état des choses au point de vue de la direction et

de l'origine des eaux du sous-sol dans les quartiers de Quintas, Pueblito et San Vicente. Dans le quartier General Paz les caractères hydrographiques sont absolument différents. Les eaux d'infiltration viennent du Nord, et descendent vers la rivière en direction Sud.

Il y a d'ailleurs, dans le quartier General Paz, une autre circonstance encore qu'on y observe en différents puits. Des masses de sable et d'eau s'infiltrent, à partir de la rivière, en direction presque parfaitement O.-E. (voir fig. 16). Ceci démontre qu'une partie des eaux du Rio Primero tâche d'abréger la route, en passant directement sous le faubourg General Paz, en coulant en direction orientale, pour se réunir ultérieurement à la rivière.

Cette filtration directe entraîne dans le quartier General Paz et dans celui de San Vicente, situé encore plus à l'E., des impuretés diverses, et ce fait explique la fréquence de tant de maladies infectieuses en ces deux quartiers. Je renverrai à la statistique du choléra de 1886—87, qui a fourni la preuve pathologique la plus convaincante de l'existence de cette filtration.

Gral Paz

Direction des infiltrations dans le sous-sol.

Fig. 16.

Nous pouvons donc dire, en résumant, que l'eau de canalisation, par un temps sec et calme et un courant peu rapide, laisse déposer les impuretés et arrive décantée dans la ville. Elle est alors claire et ne présente pas d'odeur désagréable ; le filtre existant suffit à la purifier davantage. Par les pluies violentes toutefois, et par un courant rapide, toutes les impuretés du fond de la rivière et une portion de celles accumulées derrière les digues sont entraînées, et l'eau révèle déjà son absolue défectuosité par ce qu'elle est trouble et nauséabonde.

Et il en est de même des eaux du sous-sol. Quand le niveau est peu élevé et le courant calme, il y a moins d'impuretés organiques qui sont apportées d'en amont que lors des fortes pluies et des niveaux plus élevés.

J'ai cru observer jadis, en étudiant l'épidémie de choléra, que la courbe du typhus montait plus fortement dans les mois d'hiver, c'est à dire lors des faibles niveaux de l'eau du sous-sol, qu'en été aux hauts étiages. Les conversations que j'eus avec mes amis et l'étude du registre de l'état civil durant les treize dernières années me montrèrent qu'il y a un parallélisme parfait entre les courbes exprimant la mortalité par le typhus et la quantité de pluie tombée, la mortalité augmentant à mesure que cette quantité est plus grande. Mes assertions de jadis reposaient donc sur une erreur. (*Tijdschr. v. Geneesk.* 1888).

Chaque fois qu'il y eut à cette loi des exceptions apparentes, je fus en mesure d'en déterminer sans peine les causes, qu'il fallait chercher dans des modifications passagères de la canalisation. C'étaient p. ex. le nettoyage du filtre, le fait qu'en 1893 on ne ferma pas les écluses de la digue San Roque, etc. Je fis donc construire par mon dessinateur une courbe, dans laquelle se trouvent enregistrés les quantités de pluie et tous les cas d'entérite infectieuse ou typhoïde. Je ne donne ici que la courbe générale (C. 2, Pl. X), relative au total des treize années. Le trajet de cette courbe est suffisamment éloquent, et il est inutile de reproduire aussi la grande courbe, dont la longueur, en raison du partage en quatre de chacun des mois, égale celle de 624 courbes partielles.

J'ajouterai simplement que la classification de ces matériaux relatifs à l'entérite et au typhus m'a coûté non des mois, mais des années d'investigation patiente. La classification seule était déjà un travail de bénédictin; mais il ne s'agissait de rien moins que de la vérification de la loi du typhus découverte pour Munich par le grand Pettenkofer, et confirmée plus tard pour Berlin par M. Virchow. et pour Buenos-Aires par le docteur Arata. Le résultat me surprit jusqu'à ce que l'étude plus précise des circonstances hydrographiques et géologiques me donna l'explication du problème. Il se peut que cette loi de Pettenkofer à rebours se montrera applicable

à d'autres villes. Il me paraît cependant que ce point vaut la peine d'être examiné.

Le climat de Cordoba est très accusé. Les mois d'hiver sont à peu près complètement exempts de pluie, de manière que la sécheresse absolue pendant quatre mois ou davantage est presque la règle. La faible quantité d'eau de 16 mm. répartie sur ces mois d'hiver n'exerce aucune influence sur la baisse constante du niveau des eaux du sous-sol.

Les vents viennent presque tous du Sud ou du Nord. Les vents du S. sont les vents humides. Parmi les vents du N. le seul important est le sirocco, ou le vent des salines (salinawind comme M. Davis l'appelle). C'est précisément, suivant l'explication de M. Davis, en passant sur la saline que le vent s'y dessèche et y prend une haute température; de là ses caractères de sirocco.

Pour les détails relatifs à d'autres phénomènes météorologiques, je renverrai aux annales de l'institut météorologique de Cordoba, auxquelles j'ai emprunté par ci par là, ou au moyen desquelles j'ai fait construire certaines courbes. Les caractères de périodicité et de coïncidence avec certaines affections permettront d'examiner leur influence sur la mortalité.

Je ne crois pas qu'il y ait un autre climat pareil à Cordoba, qui présente dans les caractères des pluies et par conséquent des eaux d'infiltration des traits si nettement accusés. Il me semble en conséquence que les résultats obtenus pour la mortalité par le typhus ne peuvent être obtenus ailleurs avec la même évidence.

Chapitre V. Relations entre la mortalité et les conditions climatériques et sociales.

J'ai représenté dans la courbe C 1 pl. IX le trajet annuel des huit causes principales de mortalité à Cordoba.

La courbe du typhus trahit l'influence de la distribution d'eau par une dépression en 1884—85, l'ascension jusqu'en 1886, une dépression nouvelle persistant jusqu'en 1888 et une ascension brusque en 1890. Ces accidents divers coïncident

avec les nettoyages ou les périodes d'abandon auxquelles la canalisation a été sujette. Je me suis abstenu de donner plus de détails, inutiles d'ailleurs. Je renvoie pour le trajet mensuel de la courbe du typhus, comparée à la quantité de pluie, à la courbe C 2., Pl. X.

La courbe des pneumonies révèle, par une ascension rapide en 1890, l'invasion de l'influenza. Celle de la tuberculose et la courbe de la mortalité par vieillesse semblent suivre une marche à peu près parallèle à celle des affections cardiaques. Ceci se comprend, car dans les deux groupes l'équilibre physiologique est instable; et les causes internes peuvent détruire brusquement cet équilibre chez les uns, mais donner au mal une forme plus chronique chez les autres. Je n'ai d'ailleurs pu trouver une périodicité plus prononcée dans la mortalité par décrépitude ou par tuberculose, et son parallélisme avec les maladies du cœur n'est donc que relatif.

La courbe de la variole est suffisamment claire par elle même pour me dispenser d'insister.

La fréquence des vices cardiaques qui favorise les décès à la suite d'affections pulmonaires aigues, est caractéristique pour Cordoba. Ces vices du cœur sont relativement fréquents dans toute l'Argentine, mais nulle part on ne les rencontre en telle proportion qu'à Cordoba.

Nous trouvons en effet pour les muertes repentinas:

à Buenos-Aires	70 par an sur 600,000
Santa-Fé	2 „ „
Rioja, sur 213 décès,	6
Catamarca sur 263 décès	6
Salta	8 par an
Jujuy	9,1 „ „

Les villes plus voisines donnent, pour le nombre total des affections cardiaques:

Rosario, sur 70000 habit.	1890	1891	1892
	155	109	116
Cordoba, „ 65000 „	300	401	255.

Mendoza, qui jouit d'une certaine réputation par le grand nombre des muertes repentinas, lesquelles y correspondent souvent au vent nommé Sonda (une espèce de sirocco, dont la température atteint parfois 44° C.) donne, sur 35000 habitants, les nombres suivants de décès par maladies du cœur:

1883	1884	1888	1889
56	39	61	43

Mais ces chiffres sont toujours de beaucoup inférieurs à ceux de Cordoba.

On se demandera si la mortalité cardiaque et la mort subite présentent une périodicité réelle, et si celle-ci correspond au trouble nerveux causé par le vent des salines, comme le prétendaient déjà les anciens Cordouans.

S'il en est ainsi, il faut que d'autres lésions nerveuses soient également capables d'agir sur cette mortalité en l'augmentant. L'histoire sociale de Cordoba nous permet de constater que dans le cours des dernières années la boisson et le jeu ont passionné de plus en plus toutes les classes de la population. Il vint s'y ajouter, vers la fin de 1889 et en 1890, la banqueroute économique, qui réduisit des centaines de Cordouans de la richesse à la mendicité, et d'autres milliers d'une position modeste mais suffisante à la misère la plus profonde.

La crise se prolongea après 1890, et c'est seulement aujourd'hui, en 1896, que la ville retourne à un certain état d'équilibre, et que le bien-être renaissant ramène la quiétude normale. Bien des vices cependant, l'ivrognerie, le jeu, la débauche, continuent à sévir d'une manière redoutable, et il est à craindre que, comme beaucoup de vices acquis, ceux-ci resteront à l'état permanent.

C'est à la suite de cette crise, à son maximum en 1890, que nous voyons la courbe des muertes repentinas et des décès par maladies cardiaques présenter en cette année une ascension brusque, et se maintenir à cette hauteur considérable dans le cours des années suivantes, où régnèrent l'anarchie,

les révolutions et la misère noire (Voir aussi C 1 Pl. IX et C 3 Pl. XI).

	1889	1890	1891	1892	1893
Repentinas	85	122	94	134	115
Affect. card.	112	178	127	161	144
Total	197	300	221	295	259.

Les muertes repentinas ne peuvent faire que rarement l'objet de l'observation clinique, mais ces années de crise montrèrent un accroissement anormal des affections cardiaques.

Cordoba est particulièrement riche en „individus-baromètres"; le médecin trouve des occasions journalières de constater le trouble nerveux causé par les vents des salines. Les effets diffèrent suivant les individus, mais chez la même personne ils se reproduisent sous une forme presque constante. Personnellement j'étais sujet — mais au début seulement, l'adaptation l'ayant effacé dans la suite — à l'intermittence du pouls, un gonflement désagréable de la muqueuse nasale, une peau sèche et chaude et une sensation douloureuse de chaleur dans la plante des pieds. Un grand nombre de personnes souffrant du cœur subissent à cette époque quantité de troubles très désagréables.

D'autres individus sont, aux vents du nord, d'humeur particulièrement mauvaise, et l'on peut déduire des rapports de police que bien des délits de moindre importance: l'ivresse, les rixes, le meurtre même sont bien plus fréquants lors des vents des salines qu'en d'autres temps

Nombre de cas morbides intéressants pourraient servir ici de preuve. Il est donc incontestable que le trouble nerveux causé par le vent des salines exerce sur la population cordouane, avec son caractère cardio-névropathe, une influence des plus délétères.

La courbe C 3 nous renseigne sur la mortalité totale par maladies du cœur dans le courant des années 1881 à 1893.

Nous pouvons y constater un parallélisme parfait avec la fréquence comme avec l'intensité relative des vents des salines. Nous voyons cependant aussi que de 1886 à 1889, alors que régnait un bien-être inconnu jusqu'à cette époque, la courbe de mortalité offre une certaine tendance à descendre; et ceci malgré que la population augmente rapidement, et en dépit de ce que la courbe des vents offre une ascension prononcée.

C'est ce que confirme d'ailleurs l'expérience clinique. La population supporte le trouble causé par les vents de salines, à condition que son système nerveux soit d'ailleurs, grâce au bien être économique, en repos. Du moment toutefois que celui-ci fait défaut, et que règne la prostration physique que nous avons observée de 1890 à 1893, la mortalité chez les névro-cardiopathes s'accroît brusquement.

La grande influence des vents de salines sur cette mortalité se voit encore dans la courbe C 4, Pl. XII. Cette courbe fut construite au moyen des décès totaux mensuels, dûs aux affections cardiaques. Elle montre une périodicité très accusée: un minimum constant en mars, un maximum constant en juillet, et deux maxima encore en septembre et octobre.

Les premiers mois de l'année semblent offrir un parallélisme marqué entre la vitesse des vents des salines et la mortalité, mais ce parallélisme disparaît aux mois suivants.

La fréquence des vents au contraire est constamment suivie dans ses variations par des variations analogues de la mortalité. Il faut d'ailleurs ajouter qu'une certaine vitesse des vents est nécessaire pour produire sur les cardiopathes un effet pathologique.

J'ai toujours dans mes courbes pris le total des décès par affections cardiaques, sans distinguer entre morts subites et décès préparés de longue date. Je m'y suis pris autrement dans mes courbes partielles, mais comme les deux courbes offrent toujours un parallélisme presque parfait, et que d'ailleurs les registres de l'état civil offraient à ce point de vue la même

confusion que pour le typhus et l'entérite, j'ai renoncé à cette distinction. Je crois le trajet de cette courbe suffisamment typique pour me dispenser de le discuter de plus près.

Les inflammations aigues des organes respiratoires présentent une périodicité prononcée. Le tableau montre que la mortalité est considérable. Certains mois toutefois sont presque complètement indemnes; en d'autres, en août et septembre, les décès atteignent une maximum. Juillet et octobre correspondent respectivement aux époques d'accroissement et de décroissance.

On voit donc que la mortalité maxima tombe dans les mois d'hiver, quand la résistance physiologique est diminuée, mais ne correspond pas aux grands froids. La courbe montre une coïncidence directe avec la sécheresse atmosphérique, et aussi une isochronisme prononcé avec la fréquence et la vitesse des vents du N. et du S. On sait que ces vents sont, pour Cordoba, les plus caractéristiques; les vents E. et W. font presque complètement défaut.

Le caractère pathologique de ces pneumonies se distingue par deux périodes très nettement séparées. Avant 1889, la plupart des pneumonies avaient un caractère nettement croupeux, avec durée typique (abstraction faite de la coqueluche pneumonique en 1883—84). Après l'invasion de l'influenza, le caractère des pneumonies changea, et aujourd'hui nous ne voyons plus presque exclusivement que des formes hypostatiques et catarrhales. Ce sont en un mot les pneumonies de l'influenza dans toute leur triste étendue, qui, à la suite des lésions pulmonaires, passent souvent peu à peu à la forme tuberculeuse.

Il est certain toutefois qu'à Cordoba cette forme de pneumonie n'est pas caractéristique, mais qu'elle apparaît partout où l'influenza est devenue endémique. Elle est même souvent le seul signe que l'influenza est devenue permanente.

C'est donc incontestablement à cette dernière affection qu'il faut attribuer la grande mortalité pneumonique. Mais ici

comme ailleurs il faut qu'il y ait une cause locale, qui ranime toujours l'infection, et lui donne l'occasion de se manifester périodiquement.

Il est certain que la grande sécheresse qui caractérise la saison d'hiver à Cordoba, coïncidant de plus avec les vents violents et la basse température, doit infliger à la muqueuse bronchique et alvéolaire un trauma qui la prédispose aux infections. Quant au virus, il est contenu dans l'air inspiré, et se développe aisément sur la muqueuse déja attaquée.

Il y a ainsi à Cordoba un dépôt de spores d'influenza, qui n'attendent qu'une occasion favorable pour se disperser. Cette occasion leur est fournie par la sécheresse et les vents violents du S. ou du N. Ceux-ci doivent cependant acquérir une certaine vitesse pour maintenir en suspension un maximum déterminé de poussière et de germes. Il est donc logique de chercher dans les directions N. et S. les dépôts de microbes de l'influenza.

Rappelons-nous que Cordoba est un ancien lac, dont les rives ont été privées en grande partie de leur humus par le ruissellement des eaux venues de la Pampa tant septentrionale que méridionale. Ces rives forment donc une masse poreuse, et doivent constituer la zone d'absorption du lac sous-marin. Or, ce sont précisément ces rives N. et S. de la ville qu'habite une population nombreuse, vivant dans des conditions hygiéniques déplorables, sans quelque contrôle des autorités. Il n'y a pas de latrines; les maladies infectieuses y sévissent toujours: la variole, l'influenza, la diphtérie; enfin la prostitution clandestine y est générale.

Il faut nécessairement que cette population imprègne le sol de restes d'aliments, matières fécales, et autres impuretés organiques. Tous ces immondices, mélangés des sécrétions pathologiques des nombreux malades, descendent des hauteurs dans les quartiers centraux de la ville.

Les chaumières d'ailleurs de la population de la banlieue ont un sol de simple argile ou de terre battue, que ne baigne

jamais la lumière du soleil, et qui ne subit jamais de désinfection ni naturellement ni de la main de l'homme. Les pauvres surtout élèvent d'ailleurs un grand nombre d'animaux domestiques: chiens et poules. Ceci ne peut qu'augmenter la quantité d'impuretés organiques sur les collines N. et S.

Telle est à mon avis la cause du fait que de 1889 à 1896 l'influenza a été endémique à Cordoba. Ailleurs il est probable qu'il y aura eu des circonstances différentes.

J'ai enfin cherché une certaine périodicité dans les tableaux des autres maladies. Mais ni la veillesse ni la tuberculose ne me montrèrent des périodes suffisamment typiques. Je dois donc me contenter des quatre maladies qui ont du moins une part considérable à la mortalité. La méthode de recherches ici suivie, et les résultats auxquels elle a conduit, montrent dans quel sens l'amélioration de l'état présent sera possible.

SUR UN APPAREIL PERMETTANT D'ÉTUDIER LES LOIS DE LA FILTRATION ET DE L'OSMOSE DE LIQUIDES EN MOUVEMENT, À TRAVERS DES MEMBRANES HOMOGÈNES [1].

PAR

H. J. HAMBURGER.

Dans un précédent mémoire [2], j'ai montré que si l'on introduit dans la cavité abdominale ou péricardique un liquide, séreux ou non séreux, de concentration faible ou forte, ce liquide est absorbé presque exclusivement par les fines ramifications vasculaires situées dans le péritoine et le péricarde.

Il s'agissait de savoir comment cette résorption s'opère.

Il n'y a pas longtemps que M. Heidenhain se trouvait aussi en face d'un pareil problème, en étudiant la résorption des liquides dans l'intestin grêle [3]. S'il introduisait dans une anse intestinale d'un chien, isolée par deux ligatures, du sérum d'un autre chien, il voyait le sérum disparaître, bien que celui-ci fût isotonique avec le plasma sanguin de l'animal en expérience.

Il ne pouvait donc être question de forces osmotiques, et M. Heidenhain se vit dans l'obligation d'attribuer à la muqueuse des forces vitales. C'est à des conclusions pareilles qu'arrivèrent MM. Starling et Tubby [4], en observant la

---

[1]) L'appareil est fourni par M. D. B. Kagenaar, préparateur au laboratoire de physiologie de l'Université d'Utrecht.

[2]) Ueber die Reglung der osmotischen Spannkraft von Flüssigkeiten in Bauch- und Pericardialhöhle. Ein Beitrag zur Kenntniss der Resorption. *Verhand. d. Koninkl. Akad. v. Wetensch.* Dl. IV. N°. 6. 1895.

[3]) *Pflügers Archiv.* Bd. LVI. 1894, p. 600.

[4]) *Journal of Physiology.* Vol. XVI. n° 1 et 2. 1894, p. 180.

résorption, dans la cavité thoracique, de liquides, isotoniques ou non avec le sérum sanguin de l'animal employé.

Y avait-il donc rien de plus naturel que moi-même je songeâsse aussi à quelque faculté vitale du péritoine et du péricarde?

Mais avant de me contenter de cette explication, je désirais m'assurer que les phénomènes observés sur l'animal vivant font défaut chez l'animal mort.

Or il se fit que cela n'était pas le cas chez des animaux morts depuis deux à vingt-quatre heures et même davantage, ni chez les animaux soit vivants ou morts, dont le péritoine était mortellement et entièrement endommagé par une action thermique ou chimique.

Et ce que j'avais trouvé chez le péritoine, se montra aussi chez l'intestin grêle; en effet les phénomènes observés par M. Heidenhain sur la muqueuse intestinale d'animaux vivants furent également constatés sur la muqueuse intestinale morte.

Il est donc hors de doute que la résorption de liquides par les vaisseaux sanguins n'est pas liée à la vie. Cependant on se demandera encore jusqu'à quel point la structure post-vitale des vaisseaux sanguins doit entrer ici en ligne de compte.

C'est pourquoi j'ai examiné si peut-être les phénomènes de résorption peuvent être provoqués aussi dans des membranes *artificielles*, homogènes, sans structure.

Et en effet, il en est ainsi.

Les physiologistes et les pathologistes, convaincus de la grande signification pour l'organisme du mouvement des liquides et des échanges matériels à travers des membranes organiques, ont déjà senti depuis longtemps le besoin d'étudier systématiquement, en dehors du corps animal, les lois de ces phénomènes.

Ils se sont servis d'ordinaire à cet effet de membranes animales, telles que le péricarde, la vessie desséchée, l'intestin, etc.

En 1857 toutefois, M. Fick déclara peu probable que l'on

obtînt au moyen de pareilles membranes des résultats absolument purs. On opère en effet au moyen de tissus hétérogènes, formés de parties poreuses et d'autres non poreuses, homogènes. Ces deux espèces de membranes devraient, d'après lui, être étudiées séparément [1]).

Les membranes poreuses ne devaient pas l'arrêter longtemps, M. Graham les ayant étudiées en détail. M. Fick avait donc à s'occuper spécialement des membranes homogènes. Mais cette tâche n'était pas aisée. Malgré la grande abondance de ces membranes dans le corps, il est difficile de les préparer à l'état libre. Et quant aux membranes *artificielles*, du moment qu'elles sont minces — et elles doivent l'être — elles sont très peu résistantes.

Après beaucoup d'essais infructueux, M. Fick parvint enfin à découvrir une méthode, permettant d'établir avec certitude certains faits. Il trouva p. ex. que les membranes homogènes et les membranes poreuses obéissent à des lois tout à fait différentes.

Pour préparer ses membranes homogènes, il se servit de collodion. Voici comment il s'y prit.

La paroi interne d'un petit ballon de 5 cm^3 de capacité fut enduite d'une solution de collodion.

Quand l'alcool et l'éther furent évaporés, la pellicule fut avec précaution détachée un peu au col, puis repliée et fixée autour d'un tube de verre.

Il suffisait d'exercer alors une succion sur le tube pour détacher de toutes parts la membrane de collodion, ce qui permettait de la retirer du ballon.

M. Fick remplissait partiellement le petit sac ainsi formé d'une solution saline et le plongeait dans un petit réservoir, renfermant une quantité connue d'eau. En pesant le sac avant et après l'expérience, et en évaluant la quantité de sel passée dans l'eau, il constatait et déterminait l'action osmotique.

L'auteur n'a pas passé sous silence les inconvénients de sa méthode et les erreurs qui s'y attachent.

[1]) Moleschott's *Untersuchungen zur Naturlehre*, etc. Bd. 3, 1857, p 294.

La membrane était-elle mince, — ce qu'elle devait être, — le sac se plissait. Dans ces plis s'emmagasinait du côté externe un certain volume d'eau, à peu près complètement isolé par là du reste du liquide.

L'eau retenue dans les plis prenait donc une autre composition que le liquide du restant du réservoir.

Aussi la solution s'élevait-elle dans les plis, de sorte que *la pression* aussi venait influer sur le résultat, et ceci d'une quantité non mesurable.

C'était dans ces plis que M. Fick reconnut la principale source d'erreurs de sa méthode.

Les pesées devaient inévitablement entraîner des erreurs. Il était en effet extrêmement difficile d'essuyer exactement les parois si minces du petit sac. On ne pouvait non plus complètement exclure l'évaporation au cours des pesées.

A ces défauts, signalés par M. Fick lui-même, j'ai pu en ajouter deux autres. En premier lieu, la méthode ne permet d'expérimenter qu'avec de très petites portions de liquide, si petites qu'une analyse quantitative est à peine possible. Le sac ne supporterait pas une quantité un peu plus forte. En second lieu, il ne peut être question d'expériences de filtration et d'osmose de liquides en mouvement.

Les considérations précédentes et les difficultés techniques très sérieuses qu'entraîne toujours la confection et la manipulation des membranes auront bien été cause que M. Fick n'a pas continué ses expériences, ainsi qu'il en avait exprimé l'intention, et que d'autres physiologistes ne lui ont pas fourni la collaboration qu'il demandait dans son mémoire.

Cette collaboration ne lui a certes pas été refusée par défaut d'intérêt. On a en effet à diverses reprises, depuis 1857, essayé d'étudier les mouvements de liquides séreux ou non séreux à travers des membranes, surtout au point de vue de la formation de la lymphe.

Mais toujours on a eu recours à des tissus complexes, d'or-

dinaire à l'intestin mort. Je rappellerai seulement les expériences bien connues de M. Runeberg [1]), qui ont joué pendant quelque temps un certain rôle dans la question de la formation de la lymphe lors d'hyperémie artérielle ainsi que dans la question de l'albuminurie. Je crois toutefois qu'après les expériences de M. van Beek, faites au laboratoire de M. Pekelharing, peu de physiologistes se considéreront encore aujourd'hui comme fondés à appliquer simplement aux capillaires sanguins les résultats de filtration, obtenus par M. Runeberg sur l'intestin, avec sa structure stratifiée et en partie fibreuse [2]).

Néanmoins M. Cohnstein a tout récemment institué de nouvelles expériences sur l'intestin mort [3]), dans le but de combattre les conclusions de M. Heidenhain, relatives à la formation de la lymphe.

En considérant ce qui précède, on ne regardera pas comme complètement superflue la tentative de construire un appareil, permettant d'étudier, sur des membranes homogènes artificielles, les lois de la filtration et de l'osmose.

Peut-être fera-t-on observer qu'il y a longtemps déjà (1887) M. Pfeffer utilisa les membranes homogènes. Cela est vrai, et l'on sait que c'étaient des membranes précipitées, ayant pris naissance par réaction chimique de deux sels ou d'autres combinaisons. Elles se formaient sur et dans les pores de cylindres d'argile poreuse.

---

[1]) *Arch. f. Heilk.*, XVII, p. 1.

[2]) M. van Beek a pu constater que c'est la structure fibreuse particulière de l'intestin qui provoque les modifications de perméabilité observées par M. Runeberg. Voir J. C. van Beek. *Over filtratie van vloeistoffen door vezelachtige vliezen.* Diss. inaug. Utrecht 1883. Voir aussi *Arch. Néerl.*, T. XIX. Sur la filtration des liquides à travers les membranes fibreuses.

[3]) Zur Lehre von der Transsudation. Virchow's *Archiv.*, Bd CXXXV, p. 514.

Sans parler de la délicatesse de ces membranes et de la difficulté consistant en ce qu'on a affaire non seulement à une membrane homogène, mais aussi à une membrane poreuse (cylindre d'argile), le dispositif de M. Pfeffer ne peut nous convenir pour cette autre raison de sa semi-perméabilité. Il ne laisse passer que l'eau, arrête l'albumine et les sels ; et ceci ne peut s'appliquer aux membranes animales.

Cette semi-perméabilité se retrouve dans les membranes de précipitation confectionnées plus tard par M. G. Tamman. Celles-ci sont d'ailleurs bien trop épaisses pour notre objet.

Afin de faciliter la description de l'appareil, je prierai le lecteur de vouloir suivre les préparatifs d'une expérience. Nous aurons ainsi l'occasion de décrire dans l'ordre voulu les diverses parties de l'appareil, et nous pourrons au besoin en donner la signification.

La partie essentielle est évidemment la membrane.

Celle-ci s'obtient en tournant horizontalement, autour de son axe longitudinal, dans un liquide aux dépens duquel la membrane doit prendre naissance, un tube de toile métallique. Les mailles de la toile se remplissent d'elles mêmes.

Les liquides que j'ai jusqu'ici employés avec succès sont des solutions de gélatine, de gélatine et d'agar-agar et de collodion.

Quand on a enlevé le tube du liquide, on continue pendant quelques instants le mouvement de rotation horizontal. La membrane ne tarde pas à se solidifier.

Si l'on tient le tube contre le jour, il arrive que l'on aperçoive une maille non remplie. Il est facile de réparer l'accident, en laissant tomber d'une fine pipette une goutte de la substance membranogène.

Mais si l'on craint, pour une cause quelconque, un épaississement local de la membrane, et que l'augmentation générale de l'épaisseur ne soit pas nuisible, on pourra plonger

le tube une seconde fois dans le liquide en l'y faisant tourner ; sinon, il faudra en confectionner un nouveau.

A cet effet, on le plonge dans l'eau bouillante, si l'on a fait usage de gélatine ou de gélatine-agar. La membrane est-elle formée de collodion, on plongera le tube dans un mélange d'alcool et d'éther.

Le nettoyage va plus rapidement quand on a recours à une brosse.

Quand on a finalement bien lavé le tube à l'eau froide, on l'essuye au moyen d'un linge, et on le dépose pendant quelques minutes dans un endroit chaud.

L'élévation de température a un double avantage. La toile métallique sèche mieux, et la membrane adhère mieux aux fils. Cependant les tubes froids m'ont également donné de très bons résultats.

On peut maintenant procéder d'emblée à la confection d'une nouvelle membrane.

Je prépare d'ordinaire trois membranes de suite, de manière à en avoir deux de réserve. Il arrive en effet assez souvent que c'est au moment de remplir le tube de liquide que l'on s'aperçoit d'un défaut. Si l'on dispose aussitôt d'une nouvelle membrane, la perte de temps est réduite à un minimum.

Les tubes préparés se conservent dans des cylindres de verre fermés, par conséquent à l'abri de l'air. Sinon la membrane pourrait se dessécher [1]), et lors de l'expérience il faudrait attendre qu'elle se soit imbibée à nouveau du liquide primitif.

Naturellement cette observation ne s'applique pas aux membranes de collodion. Celles-ci, après évaporation complète de

---

[1]) Je n'ai pas l'intention de proposer comme règle générale la conservation des tubes en vase fermé. Je me figure parfaitement que l'on puisse dans certaines circonstances désirer la dessiccation préalable des membranes.

l'alcool et de l'éther, sont conservées dans des flacons bouchés, mais simplement pour les préserver de la poussière.

Quelques remarques encore sur le tube. On peut donner à celui-ci une forme quelconque. Celles dont je me suis servi jusqu'ici sont représentées dans les figs. 3 et 4, Pl. XIV [1]). Elles se composent de toile de nickel laminée, dont les mailles sont longues et larges de 0,8 mm. J'ai fait le plus souvent usage du modèle fig. 3. Aux deux extrémités sont soudées des pièces de laiton *b* et *c*, qui servent à mettre le tube en rapport avec les autres portions de l'appareil. La pièce *c* est munie d'un pas de vis (voir aussi fig. 4).

La membrane est-elle prête à servir, on fixe à l'extrémité *b* du tube un bouchon de caoutchouc *d*, dans lequel s'adapte un tube de verre *e* (voir fig. 2). On visse l'extrémité *c* sur une pièce métallique, que l'on voit figurée du côté gauche de la fig. 2 et que je vais décrire.

Cette pièce est creuse et fermée à gauche par un bouchon de caoutchouc *f*; elle porte ensuite deux tubes métalliques, l'un (*g*) en bas et un autre (*h*), non visible sur la figure parce qu'un tube de caoutchouc a été glissé dessus. Ce dernier relie la pièce *f* à un tube de verre avec robinet *i*.

L'ensemble des tubes *h i* communique librement avec la

---

[1]) Ces deux figures ont été photographiées simultanément sur la même plaque, avec les figs. 1 et 2. Les objets étaient suspendus l'un au dessous de l'autre, dans un plan vertical, à des fils de soie; les photographies ont été reproduites lithographiquement. Les dimensions *relatives* des objets répondent donc à la réalité. La longueur réelle de *bc* est de 25 cm.

La fig. 5 a également été obtenue par photographie et lithographiée plus tard. La fig. 6 au contraire a été dessinée. Elle représente une coupe verticale de la partie principale de l'appareil. Le tube de toile métallique n'aurait donc pu être rempli de points, ce que j'ai fait pour le faire ressortir davantage.

cavité de la pièce métallique, et par conséquent avec l'intérieur du tube de toile métallique (voir aussi fig. 4).

La partie ainsi composée, représentée à la fig. 2, doit être glissée dans le tube représenté à la fig. 1, et fixée dans ce tube.

La fig. 1 représente un tube de verre passablement épais, ouvert à ses deux extrémités A gauche, le tube est engagé dans une pièce de laiton, portant deux tubes métalliques *k* et *l*, qui communiquent avec l'intérieur du tube de verre. Nous parlerons à l'instant de la signification de ces tubes. On a ensuite quatre vis à écrou. Deux de ces vis seulement, *m* et *m'*, sont complètement visibles dans la figure.

On voit de plus à l'extrémité droite du tube de verre un anneau métallique, portant un tube *n* qui, de même que *k* et *l*, est en communication avec l'intérieur du tube de verre.

Comme nous l'avons dit, le tube de la fig. 2 doit être glissé dans celui de la fig. 1. A cet effet, les écrous *m* et *m'* (de même que ceux qui ne sont pas distinctement visibles) doivent être enlevés. On fait glisser alors, de gauche à droite, le tube de verre *e* en avant, la partie 2 dans la partie 1.

Dans le disque métallique *o* de la pièce gauche, décrite à propos de la figure 2, sont percés quatre trous, qui livrent tout juste passage aux vis représentées fig. 1. Quand cela a eu lieu, on serre les écrous des vis, ce qui presse la plaque métallique *o* de la fig. 2 contre la plaque métallique *p* de la fig. 1. Entre *o* et *p* est intercalé encore un disque de gutta-percha.

On comprend que le tube de verre *e* de la fig. 2 fait saillie hors du grand tube de la fig. 1. On voit représenté dans cette figure un bouchon de caoutchouc *q*. Celui-ci est percé dans son axe et reçoit le tube de verre *e*. On fait glisser le bouchon sur le tube *e* jusqu' à ce qu'il bouche exactement le grand tube de verre. (Dans la fig. 1 le bouchon a été dessiné à quelque distance de l'orifice de ce tube).

La partie principale de l'appareil est maintenant prête. Le lecteur consultera ici la fig. 6.

On aura déjà remarqué que le tube de verre *e* sert à remplir la capacité du tube homogène. A cet effet, *e* (fig. 5) est en rapport avec un tube de caoutchouc *r*, lequel à son tour est relié à un tube de verre au robinet *s*. Avec ce tube communique l'entonnoir *t*. L'entonnoir reçoit le liquide du petit tube *u*, celui-ci de *v*. *v* est un robinet de verre, mis en mouvement par une sphère de verre creuse *w*, flottant à la surface du liquide dans l'entonnoir. Ce dispositif permet de régler le courant de liquide sortant du réservoir relié avec *x* (invisible dans la figure), et le liquide de l'entonnoir est maintenu à un niveau constant.

La hauteur de pression du liquide qui s'engage dans le tube homogène peut être variée à volonté. Tout d'abord, l'anneau dans lequel repose l'entonnoir, ainsi que le robinet avec la sphère creuse, peuvent être déplacés le long de la tige de laiton *y*; en deuxième lieu la tige de laiton elle même est mobile.

Il faut évidemment que pendant le remplissage du tube homogène, le robinet *z* (voir fig. 5, côté gauche, en bas), soit fermé. Mais si l'on désire ultérieurement, après le remplissage, un *courant*, il faudra ouvrir *z*. Il est clair que l'élévation du robinet *z* a une grande influence sur la pression hydrostatique aux divers points de la membrane homogène. La vis 1 permet de porter *z* à telle hauteur que l'on veut.

Il s'agit à présent de remplir l'espace annulaire entre le cylindre homogène et le grand tube de verre.

Le liquide entre en *n*, sortant de l'entonnoir *2*, lequel, de même que l'entonnoir *t*, est mobile le long de la tige de laiton *y*.

La figure montre que le tuyau de caoutchouc *3* et le robinet de verre *4* sont traversés par le liquide.

On se demandera par où l'air doit s'échapper de l'espace annulaire. J'ai déjà fait mention à propos de la figure 1 des deux tubes *k* et *l*. On voit dans la figure 5 que le tube *k* est relié à un tube de verre qui porte le robinet *5*, tandis que *l* est relié à un tube de caoutchouc, portant lui-même un tube

de verre et le robinet *6*. Si l'on ferme le robinet *6*, l'air peut, quand on remplit l'espace annulaire, s'échapper par le robinet *5*, qui est ouvert. La vis *7* permet d'élever ou d'abaisser le robinet *6*.

Il est inutile de faire observer que le dispositif ici décrit permet également de faire circuler du liquide dans l'espace annulaire. On peut également adapter à l'entonnoir *2* un robinet qui se règle automatiquement.

Le reste de l'appareil est de signification relativement secondaire. Il n'est cependant pas inutile de faire observer qu'au trépied en fer *8* est adapté une vis de réglage *9*, permettant, lors du remplissage des deux tubes, de donner au côté gauche une position plus élevée qu'au côté droit. Cela est absolument indispensable pour chasser les dernières bulles d'air. Quand les tubes sont remplis, on leur rend, au moyen de la vis de réglage, leur position horizontale.

On remarquera encore que le support *8* contient le cylindre mobile *10*, qui peut y être fixé. Ce cylindre vertical *10* supporte la tablette *11*, qui soutient les deux tubes, et à laquelle sont fixées aussi les deux tiges de laiton *y* et *12*, ainsi que l'échelle appartenant aux tubes *h i* et *k 5*.

Au début, je me servais de pinces au lieu de robinets de verre. Mais j'y renonçai quand j'eus vu des membranes, qui pendant quelque temps avaient paru parfaites, montrer brusquement des fuites.

On conçoit en effet sans peine a posteriori que dans un réservoir, que l'on ferme au moyen d'une pince, il doive y avoir une légère augmentation de pression. Or, si comme dans le cas présent la paroi est constituée de minces plaques d'une substance délicate, il n'est guère étonnant qu'il s'y forme une déchirure ou un petit orifice.

L'usage de l'appareil repose donc en général sur les opérations suivantes :

1° *Inclinaison de l'appareil* au moyen de la vis *9.*

2° *Remplissage du tube homogène.*

A cet effet, les robinets *z* et *i* étant ouverts, on ouvre également le robinet *s*. Aussitôt que du robinet *z* commencent à tomber des gouttes de liquide, on le ferme. Le tube homogène continue à se remplir. La pression hydrostatique est facile à régler et à mesurer.

Quand le tube est rempli, on remarque immédiatement si la membrane présente quelque part une déchirure; dans ce cas en effet le liquide descend assez rapidement dans le tube *h i*, et on voit aussi à la face extérieure de la membrane se rassembler des gouttes liquides.

Il importe cependant de faire observer qu'une baisse légère a toujours lieu au début dans le tube *h i*, parce que la membrane s'imbibe d'un peu de liquide. Mais il suffit d'avoir travaillé quelque temps avec l'appareil pour distinguer immédiatement si la baisse doit être attribuée à un défaut de la membrane ou à une simple imbibition.

J'ai jusqu'ici, dans toutes mes expériences, attendu au moins une demi-heure après que le niveau fût devenu constant dans *h i* avant de passer à l'opération 3°.

3°. *Remplissage de l'espace annulaire* (tube de verre).

Le remplissage a lieu au moyen de l'entonnoir *2* et du robinet *4*. Les robinets *5* et *6* sont ouverts. Le dernier reste ouvert jusqu'à ce que des gouttes de liquide commencent à sortir. A ce moment on le ferme. Ici encore la pression hydrostatique se laisse parfaitement régler et mesurer (tube *k 5*).

4°. *L'appareil est mis en position horizontale.*

A cet effet on tourne en sens inverse la vis *9.*

A présent l'expérience proprement dite peut commencer, avec ou sans courant liquide.

Quand elle est terminée, on s'assure que la membrane est parfaitement close en laissant écouler le liquide de l'espace annulaire ou du tube homogène. Si le niveau du liquide — abstraction faite d'une dépression brusque et légère par suite d'un changement de forme de la membrane — demeure constant en *h i* ou en *h 5*, suivant les cas, l'intégrité de la membrane est démontrée. Parfois d'ailleurs le cours de l'expérience donne déjà la réponse désirée, ou tout au moins une indication précieuse. Si p. ex. le liquide externe (dans l'espace annulaire) est une solution de sel de cuisine à 2‰, et le liquide interne une solution à 1‰, et que le niveau s'élève en *k 5* plus haut qu'en *h i*, la membrane est très probable intacte [1]), etc.

Les avantages de notre méthode comparée à celle de M. Fick se laissent résumer comme suit.

1. La confection de la membrane ne rencontre pas de difficultés techniques de quelque importance.

2. Il ne peut être question de plis de la membrane et par conséquent des erreurs qui en résulteraient.

3. L'usage de toile métallique permet de ne pas être lié à une forme particulière de la membrane. C'est ainsi que l'on trouve représenté à la fig. 4 un tube qui imite jusqu'à un certain point ce qui se passe dans le système vasculaire On sait que le réseau capillaire possède une section générale plus considérable que les artères d'où il prend naissance. Quand les capillaires se rejoignent pour former les veines, la surface de section redevient plus petite, tout en restant supérieure à celle des artères correspondantes.

[1]) L'ascension ne peut être importante, car les membranes dont je me suis servi ne sont pas semi-perméables.

Dans la fig. 4, *13—14* représente une artère, *14—15* les capillaires et *15—16* la veine correspondante.

4. La membrane peut être très mince. Des membranes de $^1/_{50}$ mm d'épaisseur ne sont nullement les plus minces que j'aie confectionnées et employées avec succès.

5. La nature et la composition de la membrane peuvent jusqu'à un certain point être modifiées à volonté, et l'on peut étudier l'influence de ces modifications sur la filtration et l'osmose.

6. La pression hydrostatique peut être exactement mesurée et réglée; son influence sur la filtration et l'osmose peut être exactement étudiée.

7. Mon appareil permet également d'étendre les expériences sur les membranes homogènes au cas d'un liquide en circulation.

Je considère ce fait comme un grand avantage, car dans le corps vivant tous les liquides sont en mouvement.

8. On dispose d'une grande quantité de liquide pour les besoins de l'analyse

(Dans notre appareil le tube homogène fig. 3 contient 46 cm.^{3}, et l'espace annulaire 85 cm.^{3} de liquide).

Conclusions tirées d'une série d'experiences faites au moyen de l'appareil décrit ci-dessus.

La communication des résultats que m'a fournis jusqu'ici l'appareil que je viens de décrire tombe hors du cadre de la présente notice

Je ne puis cependant négliger de dire ici en peu de mots jusqu'à quel point le but initial et spécial de cet appareil a été atteint.

Comme je le disais en commençant, je me proposais d'examiner si le passage de liquides observé chez les individus

vivants et morts, et qui a lieu de la cavité abdominale dans les vaisseaux du péritoine, pourrait peut-être se reproduire en faisant usage, au lieu d'un vaisseau sanguin, d'un cylindre homogène artificiel.

A cet effet fut instituée l'expérience que voici.

La membrane se compose de gélatine stérilisée, neutralisée, à 10 %[1]).

Le tube de gélatine et l'espace annulaire sont remplis l'un et l'autre du *même* sérum sanguin. Les robinets *i*, *6*, *s* et *4* sont fermés; les robinets *z* et *5* ouverts. Il y a en quelque sorte une colonne liquide *g z* suspendue au liquide dans le tube de gélatine.

Des gouttes de sérum tombent de *z*. Ce sérum provient de l'espace annulaire, où la membrane de gélatine l'a puisé pour le transporter dans la capacité du tube de toile métallique.

On voit d'abord le liquide descendre rapidement dans le tube *k 5*; plus tard de l'air s'accumule dans l'espace annulaire.

Or si en ce moment on ouvre un peu le robinet *s*, le courant de liquide sortant de *z* présente naturellement une accélération notable. Mais en même temps le liquide de l'espace annulaire diminue et bien plus rapidement que lorsque *s* n'est pas ouvert.

Plus le liquide s'écoule rapidement de l'entonnoir *t* par le robinet *s*, ainsi que de *z*, plus la quantité de liquide diminue rapidement dans l'espace annulaire. Dans le cas d'un liquide en circulation, la diminution peut atteindre le décuple de celle que l'on observe dans le cas d'une simple différence de pression.

Quand un courant traverse le tube homogène, il y a donc du liquide qui est entraîné, à travers la membrane de gélatine provenant de l'espace annulaire.

Pour que ce dernier phénomène se réalise, il faut, à ce que mes expériences ont montré, qu'une plus grande quantité de

---

[1]) J'ai pu d'ordinaire expérimenter quatre jours de suite avec des membranes pareilles. Plus tard elles commencèrent à présenter des fuites.

liquide puisse s'échapper par *z* que *s* n'en apporte. Ceci se laisse aisément régler au moyen de la largeur d'orifice des deux robinets, et peut également se constater par le fait que dans le tube *h i* il n'y a pas de liquide [1]).

La présente condition est également réalisée dans le corps; les veines en effet peuvent enlever plus de sang que les artères n'en apportent.

Vers la fin de l'expérience, on met la membrane de gélatine à l'épreuve en vidant complètement l'espace annulaire. On ouvre un peu le robinet *s* pour permettre au sérum de s'élever dans le tube *h i*; puis on ferme le robinet *s*. Le niveau dans *h i* demeure invariable. La membrane est donc demeurée intacte.

On voit en outre que le sérum restant, que l'on vient de retirer de l'espace annulaire, présente une teneur en albumine sensiblement supérieure à celle du sérum qui a circulé. Cela tient sans nul doute à ce que l'eau et les sels diffusent plus facilement à travers la membrane de gélatine que l'albumine.

C'est absolument au même résultat qu'est arrivé M. Heidenhain dans ses expériences de résorption au moyen de liquides séreux, sur l'intestin grêle vivant, et c'est ce que me montrèrent les mêmes expériences sur l'intestin mort.

Je vis aussi la teneur en albumine du sérum injecté augmenter considérablement dans la cavité péricardique de chiens vivants.

C'est cette résorption de sérum, isotonique avec le plasma sanguin de l'animal en expérience, que l'on imite avec les membranes artificielles.

On peut également démontrer sur ces membranes la résorption de solutions, *hyperisotoniques* relativement au plasma sanguin de l'animal.

---

[1]) J'ai pu constater sur des animaux vivants que dans la résorption la pression hydrostatique est un facteur de grande importance.

Si l'on introduit dans l'espace annulaire une solution de *Na Cl* à 2 %₀, et que l'on fasse circuler dans le tube de gélatine une solution à 1 %₀, on voit la première solution quitter l'espace annulaire. Pendant cette résorption l'équilibre s'établit entre les tensions osmotiques des deux liquides, et même bien plus rapidement que s'ils sont l'un et l'autre au repos. Ce dernier phénomène ne réclame pas de plus ample explication.

Je m'abstiens de donner ici des chiffres et des détails à propos des expériences ci-dessus mentionnées. Mon but était simplement de donner un exposé préliminaire de la façon dont on peut montrer que, pour expliquer la résorption de liquides isotoniques ou hyperisotoniques par rapport au plasma sanguin, il n'est pas indispensable de recourir, avec M. Heidenhain, à l'hypothèse d'un phénomène vital. D'après mon opinion il s'agit ici d'un simple processus mécanique.

UNE MÉTHODE DE DÉTERMINATION DU POINT DE ROTATION DE L'ŒIL

PAR

W. KOSTER Gzn.

M. le professeur Snellen m'avait fait remarquer que les méthodes connues de détermination du point de rotation de l'œil ne suffisent pas à fixer avec exactitude la position de ce point. J'ai abordé cette question de plus près, et je crois avoir trouvé une méthode simple, permettant de calculer aisément et rapidement la position du point de rotation pour tous les plans de vision.

Je commencerai par rappeler brièvement les méthodes existantes ainsi que leurs côtés faibles.

Joh. Müller, Tourtual et Szokalsky croyaient encore que le point de rotation doit être situé au pôle postérieur de l'œil, et correspond à peu près à la fovea centralis de la rétine.

Volkmann confondit le point de rotation avec le point d'intersection des lignes de direction, mais détermina probablement la position du point d'intersection des lignes de visée principales; Burow et Valentin trouvèrent que le point d'intersection des lignes de visée principales se confond avec le point de rotation de l'œil, et déterminèrent la position de ce point.

Donders montra que le déplacement latéral d'une image cornéenne réfléchie, lors de la rotation de l'œil, peut servir à calculer la distance du point de rotation au centre de courbure de la cornée. Cette distance est en effet égale au déplacement divisé par le sinus de l'angle de rotation; en y ajoutant le rayon de courbure de la cornée, on trouve la dis-

tance du point de rotation au sommet de la cornée. Mais Donders fit déjà remarquer que la forme ellipsoïdale de la cornée donne lieu à des inexactitudes. Il faut trop de déterminations et de calculs pour se rendre compte de leur influence, et la méthode n'acquiert donc guère de valeur pratique. On peut d'ailleurs objecter au principe de la même méthode qu'elle part d'une hypothèse qui, si elle ne se réalise pas, mène la détermination à des conclusions fausses. Cette hypothèse, c'est que le point de rotation de l'œil est situé dans l'axe de la cornée.

Junge détermina le point de rotation en mesurant la distance des images réfléchies des cornées des deux yeux, dans diverses positions des organes. Cette méthode est sujette aux mêmes erreurs que la méthode de Donders.

Donders et Doyer déterminèrent le point de rotation en mesurant la largeur de la cornée, et calculant ensuite l'arc parcouru par la ligne de vision, quand le bord de la cornée coïncide successivement, du côté temporal et du côté nasal, avec une même ligne de visée de l'observateur. La distance du point de rotation à la base de la cornée est alors égale à la demi-largeur de la cornée divisée par la tangente du demi-angle de rotation. On ajoute la hauteur de la cornée pour apprendre à connaître la distance au sommet de celle-ci. Si l'œil ne peut se mouvoir jusqu'à ce que les bords de la cornée coïncident avec un même repère, on se sert de deux repères, on soustrait leur distance de la largeur de la cornée, et l'on tient compte de la différence dans les calculs.

Cette méthode part également de l'hypothèse, que le point de rotation est situé dans l'axe de la cornée, ce qui peut donner lieu, au cas où il n'en est pas ainsi, à des erreurs. On introduit d'ailleurs dans les calculs pour un œil quelconque la même constante, savoir la hauteur de la cornée; or cette hauteur varie chez divers individus De plus, il n'est pas très exact, quand on se sert de deux repères, de soustraire simplement de la largeur de la cornée la distance entre ces

deux repères. Cela rend le résultat trop fort. Une autre erreur consiste en ce que les deux repères ne peuvent être situés dans l'arc que parcourent les bords de la cornée, mais doivent l'être toujours à quelque distance en avant de l'œil. Du reste cette erreur a peu d'influence sur le résultat de la détermination, si l'observateur se trouve à distance suffisante de l'œil. Mais ce facteur contribuerait cependant à rendre le résultat numérique trop fort.

J. J. Müller et Fick se sont servi d'une méthode qui théoriquement est exacte, mais qui dans la pratique admet des erreurs nombreuses. Ils déterminèrent les projections du point d'intersection de la ligne de visée principale avec la cornée et cherchèrent par construction le centre de tous les points projetés. Pour appliquer cette méthode, ils firent usage de deux miroirs, faisant entre eux un angle de 45°. Ceci permet de voir son propre œil de profil, et quand on marque au moyen de lignes ou de points la position de la ligne de visée principale et la tangente à la cornée, on obtient le point d'intersection de la première ligne avec la cornée. Mais tout dépend de la qualité des miroirs et de l'exactitude de l'angle qu'ils forment. Il est surtout difficile de déterminer exactement la tangente à la cornée, car on est obligé de faire coïncider deux images diffuses de lignes avec un même plan. La méthode n'est d'ailleurs pas applicable pour tous les plans de vision, car les paupières recouvrent la cornée.

Berlin détermina le point d'intersection de deux lignes de visée principales, et puis la distance de ce point au centre de la pupille apparente; ce centre à son tour fut trouvé au moyen de lignes de visée indirectes. Pour apprendre à connaître la distance à la face externe de la cornée, il fut ajouté pour chaque œil une constante. Ce qui rend cette méthode moins satisfaisante, c'est surtout la détermination au moyen de la vision indirecte.

Woinow, Volkmann et Schlachtjin déterminèrent le point d'intersection des lignes de visée principales, qui se

montra coïncider avec le point de rotation. S'il n'en est pas ainsi, on pourrait trouver par construction le centre autour duquel sont groupées les diverses lignes de visée principales, mais les méthodes ne donnent aucune indication permettant d'arriver au même résultat par le calcul. Woinow détermina la distance à la cornée en fixant la position d'une tangente au moyen d'une lunette. Volkmann fit usage dans le même but d'une méthode moins exacte; il détermina le déplacement linéaire du centre de la pupille pour un angle de rotation déterminé; ceci lui donna la distance du point de rotation de l'œil au centre de la pupille apparente; il ajouta de nouveau une constante pour arriver à connaître la distance au sommet de la cornée. Voilà donc une nouvelle méthode, mais qui part encore une fois de la même hypothèse, savoir que le point de rotation, le centre de la pupille apparente et le centre de courbure de la cornée sont situés sur une même droite. Cette méthode est sujette aux mêmes erreurs, résultant de la forme ellipsoïdale de la cornée.

Woinow a indiqué plus tard une deuxième méthode, qui repose sur le même principe que celle de Berlin, malgré que le calcul soit quelque peu différent. Ici encore on suppose que le point de rotation est situé au point d'intersection des lignes de visée principales; le centre de la pupille apparente se détermine également par la vision indirecte. Woinow dit lui-même que cette méthode rend possible bien des inexactitudes.

Leopold Weiss apporta quelques modifications à la première méthode de Donders, grâce auxquelles l'erreur due à la forme ellipsoïdale de la cornée devient réellement plus faible et qui rendent la méthode applicable à la détermination du point de rotation pour des déplacements légers. Cependant l'exactitude de la méthode demeure peu considérable par la grande influence de légères erreurs dans la mesure des déplacements de l'image cornéenne. L'amélioration s'obtient par ce qu'on déplace en même temps que le point fixé la source lumineuse qui projette l'image cornéenne. Le déplace-

ment de cette image devient par là environ deux fois plus grand pour une rotation déterminée de l'œil, tandis que la portion réfléchissante de la cornée se trouve à mi-distance de son centre.

Giraud-Teulon croyait que le point de rotation doit coïncider avec le centre de l'œil, parce que la paupière reste toujours appliquée contre le bulbe, et qu'une phosphène de pression conserve toujours la même intensité dans les mouvements de l'œil. Le premier argument n'a guère de valeur, car la paupière est élastique, et change aisément de courbure; le second n'est pas plus probant, car l'intensité et les dimensions d'une phosphène de pression sont très difficiles à apprécier.

L'ophtalmotropomètre de M. Snellen permet également de déterminer le point de rotation, quand celui-ci coïncide avec le point d'intersection des lignes de visée principales. La distance de ce point au sommet de la cornée se détermine au moyen d'une lunette à réticule, disposée latéralement.

Méthode de l'auteur:

Principe: La distance d'un point situé devant l'œil à la ligne de visée principale est d'autant plus grande, pour un même angle de rotation, que le point de rotation est plus éloigné de ce point.

Comme, dans la détermination du point de rotation, nous ne pouvons partir de l'hypothèse que le point cherché se trouve sur l'un des axes ou des lignes de l'œil que nous connaissons, j'ai donné à ce point m, dans la fig. 1, Pl. XV, une position très excentrique. Soit $a\,s$ la ligne de visée principale pour une position quelconque $i\,k\,l$ de l'œil, dont $g\,h$ représente l'axe cornéen. Deux points a et b situés sur cette ligne ont donc des propriétés telles, que l'image nette de l'un coïncide avec le centre du cercle de dispersion de l'autre. Prolongeons cette droite dans l'œil et abaissons de m une perpendiculaire sur cette même droite; nous connaîtrons la position de m, si $s\,p$ et $p\,m$ sont connues. Pour trouver ces deux droites, nous nous y prenons comme suit. Les repères a et b, qui se trouvent sur une baguette mobile autour de M, sont

amenés dans une deuxième position $M b_1 a_1$; on déplace alors parallèlement à elle-même et vers l'extérieur la ligne de visée, jusqu'à ce que l'œil aperçoive de nouveau les deux repères sur une même droite. L'œil a pris alors la position $i_1 k_1 l_1$; la ligne de visée principale se trouve en $s_, a'_,$, tandis que le déplacement latéral est égal à Mc. On mesure ce dernier, et l'on tourne la baguette avec les repères d'un nombre égal de degrés vers l'autre côté de aM, de manière qu'elle occupe la position Mba; on déplace de nouveau les repères vers l'extérieur, parallèlement à leur direction, jusqu'à ce que l'œil aperçoive les deux repères dans une même direction et l'on mesure le déplacement dM; $i_{,,} k_{,,} l_{,,}$ est alors la position de l'œil et $a_{,,}{}^1 b_{,,}{}^1 s_{,,}$ la direction de la ligne de visée principale de l'œil. Nous voilà actuellement en possession de toutes les données permettant de calculer les inconnues

$$\angle Mnc = \angle Mod = \angle \alpha.$$

Comme m se trouve à égale distance des trois lignes de visée principales, les perpendiculaires mp, mq et mr sont égales, et mn est la bissectrice de l'angle pnq; de même mo est la bissectrice de l'angle rop. D'où il suit que

$$op = np.$$

Comme en outre

$$Mp = Mn + np$$

et que

$$Mp = Mo - op;$$

il vient

$$2\,Mp = Mn + Mo.$$

Or

$$Mn = \frac{Mc}{\sin\alpha} \text{ et } Mo = \frac{Md}{\sin\alpha};$$

donc

$$2\,Mp = \frac{Mc + Md}{\sin\alpha}; \quad Mp = \frac{Mc + Md}{2\sin\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Comme Mc et Md ont été calculés et que $\angle \alpha$ est également connu, nous pouvons calculer à présent Mp.

L'inconnue pm s'obtient au moyen de Δnmp. On sait que $\angle nmp = \angle nmq$, et comme $\angle pmq = \angle Mnc = \angle \alpha$, puisque les côtés de ces angles sont perpendiculaires les uns aux autres, il vient

$$\angle nmp = \frac{1}{2}\alpha \text{ et } pm = \frac{np}{tg\,\frac{1}{2}\alpha}.$$

Mais en outre

$$np = \frac{on}{2} = \frac{Mo - Mn}{2} = \frac{Md - Mc}{2\sin\alpha};$$

d'où il suit que

$$pm = \frac{Md - Mc}{2\sin\alpha\, tg\,\frac{1}{2}\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Il semble que nous soyions parti, dans cette méthode, de l'hypothèse qu'il y a réellement un point unique autour duquel s'opèrent les mouvements de l'œil. En réalité cependant, nous pouvons nous figurer que les mouvements nécessaires pour amener l'œil dans la position $\alpha°$, d'une part ou de l'autre, aient toujours lieu autour d'un point de rotation unique; ce point se trouve en déterminant celui situé à égale distance des trois lignes de visée principales.

Nous sommes donc en mesure de faire les déterminations pour diverses valeurs de $\angle \alpha$, et de comparer les résultats entre eux; nous verrons alors si tous les mouvements s'opèrent réellement autour d'un même point.

Soient X et x nos inconnues Mp (1) et pm (2), soient P et p les déplacements Md et Mc; nous trouverons, au moyen des formules

$$X = \frac{P + p}{2\sin\alpha} \text{ et } x = \frac{P - p}{2\sin\alpha\, tg\,\frac{1}{2}\alpha},$$

le point de rotation pour tous les plans de vision.

Si l'on a la certitude qu'il y a réellement un point de rotation unique, on peut considérablement simplifier le calcul

en faisant $\alpha = 30°$; $\sin \alpha$ est alors $= \frac{1}{2}$; et par conséquent

$$X = P + p \text{ et } x = \frac{P - p}{tg\, 15°}.$$

Si $P = p$, alors $x = 0$; ce qui veut dire que le point de rotation est situé au point d'intersection des lignes de visée principales.

La détermination du point de rotation dans un plan de vision unique ne nous donne cependant pas encore le point de rotation général, mais simplement la projection de ce dernier sur le plan de vision. Pour déterminer la position réelle, il nous faut faire une détermination dans un plan de vision perpendiculaire au premier, ce qui donne la distance sur la troisième abscisse.

Pour déterminer la position du point de rotation relativement à la cornée, on mesure directement la distance $M s$. Cette méthode m'a été prouvée plus exacte que la détermination usuelle de la position de la cornée au moyen d'une lunette placée latéralement. On adapte à la même plaque mobile de l'appareil, qui porte les repères a et b, une glissière, permettant de rapprocher de la cornée une baguette métallique de 1 mm. d'épaisseur, placée dans la ligne de vision et perpendiculairement à elle, jusqu'à ce que la distance soit égale à l'épaisseur de la baguette. Si l'on ne fait pas usage de ce dispositif, on peut abaisser la baguette, de manière que la ligne de vision soit de nouveau complètement libre. On mesure aussi pour les positions latérales de l'œil la distance à la cornée sur la ligne de visée. En effet, il n'est pas impossible que l'œil se meuve soit en arrière soit en avant dans le sens de la ligne de visée. Cette détermination est déjà nécessaire pour le seul fait bien connu que, lors de l'ouverture et de la fermeture des paupières, l'œil exécute aussi un mouvement sur la ligne de visée.

Le point de rotation peut en apparence changer de place quand l'œil exécute un mouvement tournant autour de la ligne de visée comme axe. Si cela a lieu, le mouvement se

trahit par ce que les fils des repères, qui sont parallèles au plan de vision, cessent de coïncider. L'amplitude de ce mouvement tournant se mesure au moyen de la méthode connue des images persistantes, et l'on peut se rendre compte de l'influence exercée par lui sur la projection du point de rotation. Si le point de rotation et le point d'intersection des lignes de visée principales coïncident, le mouvement tournant n'a aucune influence sur la détermination de position de ce point.

L'appareil permet également de constater si, la direction de la vision restant constante, les mouvements de roulement symétrique et parallèle ont lieu autour de la ligne de visée comme axe, ou bien s'ils ont lieu autour d'une ligne située en dehors. A cet effet, on exécutera les divers mouvements nécessaires à la production de ces mouvements de roulement, l'œil demeurant fixé sur les repères. Pour faire ces mesures avec grande exactitude, il faut un dispositif plus sensible.

La même méthode peut servir à déterminer la distance réciproque des points de rotation des deux yeux. Soient m et m^1 (fig. 2, Pl. XV) ces points de rotation, et M le point de rotation de l'axe portant les deux repères. On peut commencer par disposer celui-ci de manière que OS voie les deux points de repère dans une même direction. On mesure alors de la manière ordinaire la distance des points de rotation au point M. Puis les repères sont amenés, en les faisant tourner autour de M, en avant de OD et dans une même direction; on calcule aussi bM et bm^1. L'angle d^1Md se lit sur l'arc gradué; on calcule les angles aMm et bMm^1; on connaît donc par là même α^1, c'est à dire l'angle au sommet du triangle mMm^1. Les côtés Mm et Mm^1 de ce triangle s'obtiennent au moyen des deux triangles rectangles aMm et bMm^1. Nous connaissons donc deux côtés et l'angle compris du triangle Mmm^1, ce qui nous permet de calculer le troisième côté mm^1, c'est à dire la distance des deux points de rotation.

L'appareil servant à cette méthode de détermination du

point de rotation a été construit par M. Kagenaar à Utrecht et permet de procéder aux mesures avec la précision nécessaire. Sur un secteur d'ébonite se meut autour de son centre un secteur plus petit de laiton. Ce dernier à son tour porte une pièce rectangulaire d'ébonite, mobile dans deux rainures perpendiculairement au rayon bissecteur, et dans le plan du secteur d'ébonite. Le rectangle d'ébonite supporte en premier lieu l'appareil à glissière permettant de mesurer la distance du point de rotation du secteur à la cornée, et en second lieu un petit cylindre noirci intérieurement, qui renferme les deux repères. Ceux-ci se composent de réticules confectionnés de cheveux humains épais et noirs. Les repères sont disposés de manière à être également distants du plan sur lequel ils glissent, et à être vus dans la même direction qu'un repère établi au point de rotation du secteur. Dans cette position, le rectangle se trouve au zéro de la graduation, et la ligne de visée perpendiculairement au sens du glissement du rectangle. Un vernier permet de lire l'amplitude du déplacement en dixièmes de millimètres. Les angles de rotation de la ligne de visée se lisent sur un axe gradué. L'appareil est relié par trois axes et des vis à une pièce maintenue par les dents permettant de lui donner une position invariable par rapport à l'œil, et en même temps de l'orienter pour tous les plans de vision. Le poids de l'appareil est très faible, de manière que les mâchoires peuvent le porter; rien n'empêche d'ailleurs en cas de fatigue de le laisser reposer sur un objet approprié [1]).

Pour pouvoir procéder rapidement à des déterminations sur les malades, je me propose de remplacer les réticules par deux fentes étroites, derrière lesquelles sont disposées de petites lettres bien éclairées. On s'assure, en faisant lire, que

---

[1]) La précision de l'appareil peut être contrôlée en procédant d'abord aux mesures dans un même plan, l'appareil ayant sa position ordinaire, puis en répétant les mesures après qu'il a été tourné de 180° autour de la ligne de visée principale primaire. Le résultat doit être identique.

la ligne de visée a la position requise. On maintiendra la tête en appuyant le front et le menton, et au moyen de petits coussins latéraux L'appareil peut être placé sur un lourd support en face du malade, et rendu mobile autour de trois axes perpendiculaires l'un à l'autre. Si l'on donne à α des valeurs telles que le sinus de α et la tangente de $\frac{1}{2}\alpha$ représentent des rapports simples, on peut rapidement déterminer la position du point de rotation. La question du strabisme et bien d'autres problèmes rendent hautement à désirer une étude exacte des mouvements de l'œil, qui donnera peut être l'explication complète de ces anomalies.

On trouve rassemblés dans les tableaux suivants les résultats des mesures, exécutées sur mon œil gauche, se mouvant dans le plan de vision horizontal et le plan de vision vertical primaire. Ce dernier est le plan que l'on peut faire passer verticalement par la ligne de visée principale, pour la direction de vision parallèle primaire. X et x ont été déterminés comme il est dit ci-dessus; le déplacement V a été calculé comme suit. Soit représentée de nouveau (fig 3) la position de trois lignes de visée principales formant entre elles un angle de $\alpha°$; m est alors une fois de plus le point autour duquel on peut se figurer que s'est opérée la rotation La cornée occupe-t-elle la position moyenne en s, il faudrait qu'après une rotation de $\alpha°$, elle soit venue en $s_{,}$ ou $s_{,,}$. Nous voyons toutefois qu'elle occupe un des points x, y, z ou w. Il y a donc eu dans ces cas déplacement le long de la ligne de vision. Le déplacement $s_{1}x$ p. ex. est égal à $nx - ns_{1}$, où $ns_{1} = ps = X$ et est donc connu. Quant à nx, on le déduit de l'égalité $nc - cx = nx$; nc se tire de $nc = \frac{Mc}{tg\,\alpha}$ et cx se mesure directement, en glissant l'appareil jusque tout près de la cornée.

Position de la ligne de visée.	X	x	V
OS: plan de vision horizontal; œil normalement ouvert.			
10° vers la droite	14,4 mm.	13,7 mm.	3,1 mm.
10° » » gauche		côté temporal	— 3,4 ″
20° » » droite	14,6 mm.	2,3 mm.	2,3 ″
20° » » gauche		côté temporal	— 1,6 ″
30° » » droite	13,8 mm.	1,1 mm.	0,8 ″
30° » » gauche		côté nasal	— 0,3 ″
45° » » droite	13,2 mm	1,5 mm.	0,5 ″
45° » » gauche		côté nasal	0,1 ″
OS: plan de vision horizontal; œil largement ouvert.			
10° vers la droite	13,8 mm.	16,6 mm.	3,6 mm.
10° ″ ″ gauche		côté temporal	— 0,4 ″
20° ″ ″ droite	14,3 mm.	1,7 mm.	1,3 ″
20° ″ ″ gauche		côté temporal	— 1,3 ″
30° ″ ″ droite	13,7 mm.	1,5 mm.	0,4 ″
30° ″ ″ gauche		côté nasal	— 0,1 ″
45° ″ ″ droite	13,9 mm.	2 mm.	— 0,4 ″
45° ″ ″ gauche		côté nasal	0,3 ″

X = distance du point d'intersection des lignes de visée principales avec la cornée à la projection du point de rotation sur cette ligne dans la position primaire.

x = distance de la projection du point de rotation sur le plan de vision à la ligne de visée.

V = déplacement de l'œil dans le sens de la ligne de visée dans la position secondaire, vers l'extérieur.

Afin d'apprendre à connaître la position relative des points de rotation dans les cas d'un œil normalement et largement ouvert, il ne faut pas oublier que le bulbe se projette dans ce dernier cas de 0,8 mm. en avant, et que le point d'intersection avec la cornée est donc lui aussi situé d'autant plus en avant.

Le tableau I montre que les mouvements de mon propre œil gauche ne s'opèrent pas autour d'un point de rotation unique et immobile. Les écarts sont même considérables; X présente, pour l'œil normalement ouvert, une différence de position de 1,4 mm. (pour une déviation de 20° et 45°), pour l'œil largement ouvert une différence de 0,6 mm. (pour une déviation de 20° et 30°). Mais les différences sont le plus frappantes chez x. Tandis que le point de rotation pour 10° est situé de 13,7 mm, à droite et à gauche, du côté temporal de la ligne de visée, il est situé de 1,5 mm. du côté nasal, à droite et à gauche, pour une rotation de 45°. La différence est encore plus forte pour l'œil largement ouvert. Ces faits ne s'accordent pas avec les orientations de l'œil sur la ligne de visée principale dans la position secondaire. L'œil conserve à peu près sa place dans l'orbite, et c'est ce que nous voyons exprimé dans le tableau par ce qu'une déviation de 10° vers la droite doit provoquer un déplacement en avant de l'œil de 3,1 mm., une déviation de l'œil de 10° vers la gauche un déplacement de 3,4 mm. en arrière De même pour les autres positions.

On voit donc que si l'on fait exactement les mesures, un seul point de rotation ne suffit pas pour tous les mouvements de l'œil; d'autre part, quand on détermine le point de rotation suivant la méthode de Volkmann ou Woinow, les lignes de visée principales se coupent en un même point. Il est donc plus facile pour la compréhension d'exprimer d'une autre manière la position différente du point de rotation.

Nous pouvons indiquer comme suit l'orientation de l'œil dans la position secondaire. Prenons un point p (fig. 3) sur la ligne de visée principale comme point de rotation invariable. Nous pouvons supposer que le mouvement exécuté par l'œil pour prendre une position telle que la ligne de visée soit située en $n\,b_{1}'\,a_{1}'$, se fasse de manière que l'œil se déplace d'abord en avant de $n\,p$ mm. sur $a\,o$, et tourne ensuite de $\alpha°$ autour de n comme centre. Si nous indiquons ensuite de quelle quantité l'œil s'est déplacé sur la ligne de visée principale $n\,a'_{1}$, la position se-

condaire sera connue. Il nous est naturellement possible d'indiquer la position secondaire par une couple quelconque de droites qui se croisent, passant par p et q; mais la méthode ici proposée me paraît la meilleure, car le déplacement sur la ligne de visée principale n'a aucune influence sur la vision directe. Nous n'avons donc à tenir compte que d'un seul facteur. Nous pouvons de nouveau choisir comme point invariable un point quelconque sur la ligne de visée principale. Le plus simple me paraît être de prendre pour ce point la projection du point de rotation sur la ligne de visée principale pour une déviation de 30° à droite et à gauche.

Le point de rotation général de l'œil est situé sur la ligne de visée principale; c'est un point immobile dans l'orbite, qui pour mon œil gauche est situé de 13,8 mm. en arrière de la face externe de la cornée, dans la position ordinaire des paupières et pour une direction de vision primaire parallèle. Outre les mouvements autour de ce point, l'œil exécute encore, afin de venir occuper la position secondaire, les déplacements suivants:

Pour une rotation de	Sur la ligne de visée principale primaire; en avant	Sur la ligne de visée principale, dans la position secondaire; vers l'extérieur
O S plan de vision horizontal; œil normalement ouvert.		
10° vers la droite.	— 2,1 mm	2,3 mm.
20° » » »	— 1,2 »	1,7 »
30° » » »	0,3 »	1,1 »
45° » » »	1,3 »	0,5 »
10° » » gauche.	0,8 »	— 1,4 »
20° » » »	— 0,3 »	— 0,4 »
30° » » »	— 0,3 »	— 0,6 »
45° » » »	0,— »	— 1,1 »

O S plan de vision horizontal; œil largement ouvert.

0°	0 8 mm.	
10° vers la droite.	-- 0,9 »	1,9 mm.
20° » » »	0,— »	1,5 »
30° » » »	1,3 »	0,7 »
45° » » »	1,6 »	0,6 »
10° » » gauche.	2,5 »	— 1,3 »
20° » » »	0,5 »	— 0,5 »
30° » » »	0,5 »	— 0,6 »
45° » » »	— 0,2 »	— 0,5 »

O S plan de vision vertical primaire; œil normalement ouvert.

10° vers le haut	— 0,7 mm.	0,8 mm.
20° » » »	0,4 »	0,5 »
30° » » »	0,5 »	0,1 »
40° » » »	1,1 »	— 0,1 »
10° vers le bas	1,— »	— 1,5 »
20° » » »	0,4 »	— 1,— »
30° » » »	0,5 »	— 0,9 »
40° » » »	0,4 »	— 2,— »

C'est dans ce sens qu'a été calculé le tableau II. Il vaudrait évidemment mieux exprimer la position du point de rotation invariable par rapport à l'orbite au moyen d'un système d'abscisses invariables; seulement on se heurte à des difficultés pratiques; et d'autre part, la détermination de position par rapport à la position moyenne de la face antérieure de la cornée présente également certains avantages.

Une autre méthode propre à exprimer la manière dont s'opèrent les mouvements de l'œil consiste en ce que l'on calcule ou construit la forme de la ligne, décrite par le point de rotation quand l'œil passe d'une position extrême à l'autre. Je crois cependant que le mode de représentation ici choisi est plus instructif.

Je me borne ici à communiquer ces quelques résultats, surtout dans le but de montrer comment on applique la méthode. Je me suis aperçu que si l'on a largement ouvert les yeux et poussé volontairement ceux-ci en avant, les positions des yeux sont quelque peu variables, ce qui tient probablement à des variations de tension des muscles. Il se peut d'ailleurs que les mêmes mouvements ne s'opèrent pas absolument de la même manière à des époques différentes, car le tonus des muscles et la teneur en sang des vaisseaux orbitaires peuvent influer sur ces mouvements. Il faudra donc procéder à de nouvelles recherches sur ces facteurs, avant de pouvoir donner des résultats généraux. Je me contenterai d'observer que l'appareil est très propre à étudier de plus près le phénomène découvert par J. J. Müller et approfondi par Donders, consistant en la possibilité de mouvoir activement les yeux en avant et en arrière. C'est surtout la mesure dans le regard de côté, comme dans le regard en haut et en bas, dans toutes les positions secondaires, qui est ainsi rendue possible. J'ai pu de même constater aisément au moyen de l'appareil que je suis capable de mouvoir les yeux en haut et en bas, pour une même direction du regard. Ce dernier phénomène me semble montrer que les mouvements des yeux ne s'exécutent pas toujours identiquement de la même manière.

Des mesures sur des yeux divers et diverses espèces d'yeux seront bientôt, j'espère, en ma possession en nombre suffisant. Je les communiquerai en leur lieu et place.

Bibliographie.

Joh. Müller. Zur vergleichenden Physiologie des Gesichtsinnes, 1826. Leipzig. p. 254.

Tourtual. *Müller's Archiv*, 1840, XXIX.

Szokalsky. *Ann. de la Soc. de méd. de Gand.* 1840, 2de partie, 2e vol.

Volkmann. Neue Beiträge sur Physiologie des Gesichtsinnes. 1836. p. 33.

Burow. Beiträge zur Physiologie und Physik des menschlichen Auges. Berlin, 1841, p. 26; id. 1842.

Valentin. Lehrbuch der Physiologie des Menschen. 1844, Bd. II.

Junge, in Helmholtz. Physiologische Optik. p. 458. 1ste Aufl.

Donders. Anomalien der Accomadation und Refraction; pag. 157. *Arch. f. d. Holl. Beitr. z. Natur- und Heilkunde.* Bd. III. Hft. 3. p. 260.

Donders en Doyer: 3de versl. Nederl. Gasthuis voor ooglijders. Utrecht 1862, p. 209.

J. J. Müller. Untersuchungen über den Drehpunkt des menschlichen Auges. *Arch. f. Ophthalm.* Bd. XIV, 3. p. 183.

E. Berlin. *Arch. f. Ophthalm.* XVII, 2, pag. 154 Beitrag zur Mechanik der Augenbewegungen.

Woinow. *Arch. f. Ophth.* XVI. 1. pag. 243. Ueber den Drehpunkt des Auges.

Woinow. *Arch. f. Ophth.* XVII. 2. Beiträge zur Lehre von der Augenbewegungen.

Schlachtjin, Diss inaug. Moscou, 1866 (cité par Woinow).

Volkmann: *Ber. d. Leipz. Akad.* 1869. p. 28.

L. Weiss, *Arch. f. Ophth.* XXI. 2 p. 132. 1875. Zur Bestimmung des Drehpunktes im Auge.

Giraud-Teulon. Comptes rendus, T. LVIII. p. 360.

Snellen. Handb. f. Graefe u. Saemisch: Ophthalmometrie. p. 222.

ARCHIVES NÉERLANDAISES
DES
Sciences exactes et naturelles.

Sur la cécidiogénèse et la génération alternante chez le cynips calicis. Observations sur la galle de l'andricus circulans

PAR

M. W. BEIJERINCK.

Introduction et coup d'œil général.

Les galles formées sur le chêne pédonculé par le *Cynips calicis* („Knoppern" en allemand) appartiennent à bien des points de vue aux plus remarquables que l'on rencontre sur cette essence. Cela sera généralement admis pour la structure morphologique, qui correspond d'une manière caractéristique à celle du gland enfermé dans sa cupule. Il y a de plus certaines propriétés touchant le développement qui donnent à ces galles un intérêt particulier, et que je décrirai ici pour la première fois [1]).

J'ai pu notamment démontrer la génération alternante chez le *Cynips calicis*, ce qui nous fournit le premier exemple d'une génération bisexuée chez une espèce du *Cynips*, dans le sens plus restreint que M. Mayr a donné à ce genre. Cette deuxième génération correspond au genre *Andricus*, qui se distingue par sa très faible pubescence des représentants fortement velus du genre *Cynips* s. s. L'*Andricus* vit d'une manière inattendue sur le *Quercus cerris*, ce qui fait que je lui donnerai dans la suite le nom d'*Andricus cerri* [2]).

---

[1]) Mon travail était déjà achevé dans ses grandes lignes dans le cours de l'année précédente. J'en ai communiqué les résultats à l'Académie des sciences d'Amsterdam le 29 juin 1895.

[2]) C'est le *Cynips cerri staminum* de ma note préliminaire.

On voit par ce qui précède que le *Cynips calicis* ne peut parcourir son cycle vital, que son existence n'est assurée, que si les deux espèces de chêne, le chêne pédonculé et le chêne de Bourgogne, sont réunies dans les mêmes massifs à peu de distance l'une de l'autre. Cette circonstance explique pourquoi une guêpe gallicole si extraordinairement bien armée pour la lutte pour l'existence, telle que le *Cynips calicis*, n'est généralement répandue que dans la patrie proprement dite du cerris, c'est-à-dire dans l'Autriche-Hongrie et dans le Sud-Est de l'Europe. Son existence en Allemagne et dans les Pays-Bas est au contraire purement sporadique et évidemment déterminée par la plantation du *Quercus cerris* au milieu des massifs de chêne pédonculé. On connaît en Néerlande deux ou trois stations du *Cynips calicis*. Une de celles-ci, que j'ai régulièrement visitée depuis 1886, est située à Rheden en Gueldre. On trouve ici deux groupes de *Quercus cerris*, dont l'un est très favorablement situé au milieu de chênes pédonculés, mais dont l'autre est plus éloigné des rouvres. L'influence, sur la distribution et l'abondance des galles du calicis, de la direction du vent à l'époque où les deux générations prennent leur volée, y est très évidente.

La deuxième localité, Wijhe, [1]) présente dans un bois de relativement peu d'étendue trois stations complètement distinctes de la galle du calicis, dont chacune a pour centre un petit groupe de *Quercus cerris*. La guêpe du cerris est très délicate, et ne dépose ses œufs dans les jeunes fruits du chêne pédonculé qu'au plein soleil du midi. On ne trouve donc, au milieu de la forêt, de galles du calicis qu'au sommet des arbres; et l'on ne peut juger de leur distribution qu'en octobre, après la chûte des glands. Au contraire, les chênes pédonculés bien

[1]) Je dois la connaissance de cette localité à M. C. Ritsema, Conservateur de Musée à Leyde. Il y a plusieurs années M. le Professeur Magnus de Berlin a trouvé notre galle sur le »Hemelsche Berg" près d'Oosterbeek; mais en 1895 je ne l'ai pas retrouvée (voir aussi G. Hieronymus, 68er Jahresbericht der Schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur. Ergänzungsheft, p. 213, 1890).

exposés, situés dans des endroits découverts, portent précisément la galle du calicis sur les basses branches. Il y a à Rheden plusieurs chênes pédonculés jouissant d'une exposition favorable, et c'est là-dessus que j'ai fait mes observations en plein air. Ils se trouvent au bord méridional d'une forêt, protégés contre le vent du Nord, et dans un sol très favorable, ce qui fait que les années où il y a beaucoup de glands se succèdent rapidement en cet endroit. S'il arrive qu'au commencement de mars, quand le *Cynips calicis* est en liberté, un vent d'est entraîne les insectes vers les cerris, et qu'un vent d'ouest au contraire ramène, au commencement de mai, les petites guêpes du cerri vers la forêt, les galles naissent presque sur chaque gland de ces arbres favorisés.

Les conditions vitales si extraordinairement compliquées que je viens de résumer en ces quelques mots, m'ont conduit plus d'une fois à songer à l'utilité de l'hétérogénèse. Je suis persuadé du grand avantage qui s'attache à cette propriété. En effet, non seulement le nombre des œufs de la guêpe gallicole se trouve par là en quelque sorte multiplié (environ trente fois plus grand chez la guêpe du calicis), et ceci dans le cours de 1½ à 2 mois, mais les chances de mauvais temps sont de plus réduites de moitié. En outre la différence de mœurs des deux générations doit également augmenter les chances de survie de l'espèce.

Peut-être les causes de la distribution des deux générations du *Cynips calicis* sur deux espèces de chêne différentes ne pourront-elles être découvertes que grâce à des études dans la forêt même où le *Quercus cerris* est indigène. Je dois cependant faire observer que la couleur et le revêtement de poils de la guêpe du calicis sont en harmonie parfaite avec les mêmes caractères chez les rameaux et les bourgeons du *Quercus cerris*. Il résulte de là qu'une guêpe de calicis en train de pondre ne se voit que très difficilement, ce qui serait bien moins le cas sur le *Quercus pedunculata*. On sait d'ailleurs que le *Quercus cerris* ne mûrit ses fruits que tous les deux ans, et il suffit

d'un coup d'œil sur la microscopique femelle du cerri pour se convaincre que ni les fleurs si difficiles à trouver du chêne de Bourgogne de la première année, ni les jeunes glands relativement gros et durs de la seconde ne lui conviendraient.

Une grosse difficulté que j'ai rencontrée au cours de ce travail, c'est qu'une galle que jamais auparavant je n'avais trouvée sur le *Quercus cerris* est dans ces dernières années devenue très fréquente dans les Pays-Bas. Je vis cette galle se développer très fréquemment dans les filets de gaze enveloppant les branches de cerris dans lesquelles se trouvait emprisonné le *Cynips calicis*, et je me trouvai conduit à la conclusion erronée qu'elle était produite par ce *Cynips*, la deuxième génération étant donc dimorphe. Mais finalement je m'aperçus de l'état réel des choses. La galle étrangère se montra prendre naissance aux dépens d'œufs déjà présents antérieurement dans les bourgeons. Elle n'a rien à voir avec le *Cynips calicis* et est spécifiquement identique avec l'*Andricus circulans* Mayr. C'est l'insecte que dans ma note préliminaire j'avais appelé *Cynips cerri gemmae.* Comme cette dernière galle n'est encore que très peu connue jusqu'à présent, j'en donnerai à cette occasion une description détaillée.

La facilité relative avec laquelle, une fois dans le vrai chemin, je pus arriver aux résultats ultérieurs, est due en partie à ce que le *Quercus cerris* ne présente en Hollande, sauf celles que je viens de citer, pas d'autres galles. De plus, celles de l'*Andricus cerri* ne se rencontrent qu'aux seuls endroits où l'on trouve dans le voisinage le *Cynips calicis.* J'ai profité aussi de la situation extrêmement avantageuse de la station de Rheden, où les énormes chênes pédonculés sont très abrités, et portent des branches descendant jusqu'au sol, très propres à y faire des expériences. La plupart des branches et des glands que dans mes expériences en plein air j'avais distinguées par des fils de soie purent être observés de mai à septembre dans leur complet développement. Mais les résultats de mes recherches sont dûs surtout à la réussite des expériences faites

au printemps de 1896, quand je cultivai les galles du cerri sur des branches coupées, placées dans l'eau, et enveloppées de gaze, dans mon laboratoire à Delft.

Le plus proche parent de la guêpe du cerri est l'*Andricus burgundus* Giraud. La diagnose de cette dernière espèce s'applique presque littéralement à l'*Andricus cerri*. Je dirai plus tard pour quelle raison j'ai été obligé, en dépit de cette ressemblance, de considérer la guêpe de mes galles comme une espèce nouvelle. Je me contenterai de dire ici que l'amabilité de M. le professeur Wachtl à Vienne m'a fourni l'occasion d'étudier sur des matériaux secs excellents les galles et les guêpes de l'*A. circulans* et de l'*A. burgundus* [1]).

Il ne me semble pas inutile de remarquer, à un point de vue pratique, et déjà dans cette introduction, que si l'on peut fournir la preuve de la nécessité du *Q. cerris* pour l'existence de la deuxième génération, ce fait peut donner lieu à la culture systématique des galles du *Cynips calicis.* En effet, ces galles constituent des matériaux de premier rang pour la fabrication de l'acide gallique, mais elles deviennent de plus en plus difficiles à se procurer. On sait que ces galles sont encore aujourd'hui très estimées. On peut lire dans le travail de Burgsdorff [2]) combien on les appréciait déjà il y a un siècle; l'auteur cite le passage suivant, tiré du *Brünner Zeitung* de 1781, n° 67: „Die Knoppern haben vor Galläpfeln und jeder anderen Lohe den Vorzug, weil sie ungleich mehr von der adstringirenden Kraft besitzen, folglich das Leder um den fünften bis sechsten Theil geschwinder garmachen und daher für die Gerber viel vortheilhafter sind, welche sie, wenn sie nicht gut geraten, ungemein theuer bezahlen müssen. Im Jahre 1780 mussten sie für den Kübel oder 2 Pressburger Metzen, 17 Gulden geben,

[1]) La guêpe du cerri dont je m'occupe ici ressemble également si fort à l'*Andricus nudus* Adler, génération bisexuée de l'*Aphilothrix malpighi* Adler, que je ne parviens pas à distinguer les deux.

[2]) *Berliner Gesellsch. Naturf. Freunde.* Bd. 4, p. 1, 1883.

da sie sie in guten Jahren für eben soviel Groschen haben können" .... Auch die Färber ziehen sie den Galläpfeln vor" [1]).

Il semble donc à recommander de donner à un insecte si utile une demeure fixe en distribuant régulièrement dans les massifs de chêne pédonculé un nombre suffisant de *Q. cerris.* Ceci ne serait peut être pas sans importance pour l'Autriche et les pays voisins, et même en Allemagne et dans les Pays-Bas il y a quelque apparence que cette mesure aurait de bons résultats. En effet, des analyses faites au laboratoire de chimie de l'Ecole polytechnique à Delft ont montré que des galles du *Cynips calicis*, récoltées au mois de janvier en Hollande, sur le sol, et qui avaient donc été exposées déjà trois mois durant à toutes les intempéries du climat, renfermaient encore 20 % d'acide gallique. Des galles autrichiennes, envoyées de Vienne, en renfermaient 25 %, ce qui représente des teneurs rendables au point de vue technique. Le *Q. cerris* croît très bien en Hollande, surtout dans un endroit abrité et sur un sol frais; cependant il se développe même encore assez bien sur un sol très ingrat. Le bois est dur et se conserve bien; l'écorce fournit de bons matériaux pour le tannage; les glands sont gros et comestibles, ressemblant à des châtaignes; enfin l'arbre adulte est beau et décoratif, de sorte que la culture mérite d'en être recommandée à des points de vue très divers.

L'hétérœcie des *Cynips calicis* et *Andricus cerri* est encore intéressante à un point de vue théorique, par ce qu'elle montre de combien peu d'importance physiologique est le fait étonnant,

---

[1]) Il dit encore: »Die Knoppern sind keiner Eiche besonders, sondern man findet sie an der gemeinen Eiche und an der Cerr-eiche (*Quercus cerris L*)". Metzger (*Landwirthsch. Pflanzenkunde*, p. 358, 1841) dit également que les galles du *Cynips calicis* (Knoppern) se trouvent sur le cerris. L'une et l'autre donnée ne sont pas d'accord avec la réalité. Il n'est guère étonnant que Metzger se soit trompé, car il désigne la guêpe sous le nom de *Cynips quercus pedunculi*, et montre encore ailleurs qu'il ne connaissait pas les galles du chêne. Mais on peut être surpris qu'un forestier tel que Burgsdorff ait pu commettre pareille erreur.

que bien des espèces de galles sont liées à une seule espèce végétale. Ceci repose bien plutôt sur des instincts ou des circonstances d'ordre externe, causées par l'organisation de la guêpe gallicole, et à un moindre degré seulement sur des propriétés internes de la substance vivante. Cela concorde d'ailleurs avec les résultats d'expériences directes. C'est ainsi que je pus forcer le *Rhodites rosae* à déposer ses œufs dans les bourgeons des *Rosa rugosa* et *Rosa acicularis*, tandis qu'il ne visite volontairement que les *Rosa canina* et *Rosa rubiginosa*. J'obtins ainsi des bédéguars très beaux et caractéristiques, renfermant des insectes capables de reproduction. Ce changement d'hôte doit également se produire de temps en temps dans la nature, ce que je déduis du fait que, près de Renkum, une plantation de *Rosa pimpinellifolia* portait des centaines de bédéguars, alors que jamais, en dépit d'expériences prolongées des années durant, je ne pus provoquer sur cette espèce la production de ces galles. Il en est de même du *Rhodites mayri*, que je ne pus forcer à former des galles sur la *Rosa pimpinellifolia*, malgré que les bédéguars du mayri fussent généralement répandus jadis, dans les dunes hollandaises, sur cette espèce de rosier [1]). Ne faut-il pas du reste invoquer pareil changement brusque d'instinct pour expliquer, chez les ancêtres de la guêpe du calicis, l'hétérœcie de l'*Andricus cerri*? Il y a beaucoup de Cynipides et d'autres animaux gallicoles qui sont moins délicats dans le choix de leur hôte. On se trouve conduit à penser que le cercle des espèces végétales capables de produire une galle identique est bien plus restreint, il est vrai, que le nombre des espèces capables de croisement mutuel; mais l'explication de ce fait ne réside très probablement pas dans des circonstances d'ordre physiologique, mais de nature purement externe. Si l'on jette un coup d'œil sur le

[1]) Le *Rosa pimpinellifolia* est devenu beaucoup plus rare dans nos dunes depuis que celles-ci sont drainées pour les besoins de la distribution des eaux. On ne trouve plus aujourd'hui qu'isolément le *Rhodites mayri* dans les dunes, sur le *Rosa rubiginosa*.

domaine entier des excroissances pathologiques, on verra, je crois, qu'il y a certaine concordance entre l'étendue de groupes végétaux dans les limites desquels l'hybridisation est possible, et l'étendue des groupes susceptibles de porter les mêmes galles. Cependant, on pourra attendre de meilleurs résultats d'expériences dans ce sens des espèces de *Rhodites* et d'*Aulax* que des Cynipides du chêne. Les instincts de ces dernières sont très fixes. L'hétérœcie des deux générations de *Cynips calicis* n'en devient que plus remarquable.

Il y a bien des points encore que j'aurai à relever tout à l'heure. Entre autres la grande importance, insuffisamment appréciée jusqu'ici, des galles de Cynipides en général pour la théorie aujourd'hui dominante du développement. La galle du calicis en particulier, si parfaitement organisée, ainsi que les formes voisines, ont à ce point de vue une haute signification. En effet, les „propriétés spécifiques" constantes et la différenciation très grande des tissus de ces cécidies n'engagent pas moins à entreprendre leur étude sous ce rapport que leurs admirables adaptations; adaptations créées, non pour répondre aux besoins de la plante nourricière, sur laquelle les galles de développent comme des „organes" spéciaux, — mais aux besoins d'un animal étranger, indifférent ou même nuisible à la plante.

Les faits amenés au jour par ce chapitre de la science sont entièrement opposés aux idées aujourd'hui les mieux appuyées, et cependant étroites, sur le développement organique. Les faits dont je parle consistent en ce que la forme est déterminée par des substances liquides, qui circulent librement à travers des groupes considérables de cellules des tissus en voie d'accroissement. Je suis cependant si parfaitement convaincu de l'antithèse de ce résultat avec les vues régnantes que je ne m'attends guère à de grands résultats de ces quelques lignes. Je sais trop que, dans les sciences biologiques, la puissance de conviction d'une loi quelconque n'est pas uniquement déterminée par son incontestable exactitude, mais de plus par son

harmonie plus ou moins grande avec les idées théoriques régnantes.

---

1. La guêpe du calicis et sa galle.

La galle du calicis est à bien des points de vue organisée comme un gland avec sa cupule. Elle se compose d'une cupule ligneuse, que je nommerai „cupule de la galle", sur le fond de laquelle est fixée la „galle interne" correspondant au gland lui même.

La galle entière, par son insertion, correspond au gland proprement dit. Comme celui-ci, elle est ordinairement fixée par une large base sur le fond de la cupule (Pl. XVII, fig. 10), et rarement sur le gland lui-même. Des exemples de ce dernier cas sont représentés Pl. XVI, fig. 14, Pl. XVII, fig. 8; et il peut arriver alors que la galle fasse complètement saillie de la cupule. Souvent je trouvai de deux à cinq, exceptionnellement même huit galles, entourant un gland, et fixées dans la même cupule. Le gland reste dans ces cas de petit volume il est vrai, mais se développe du reste normalement et germe bien. J'ai trouvé de pareils glands nains qui n'avaient atteint que 2 à 3 mm. de longueur, et s'étaient cependant solidement enracinés, bien qu'ils fussent environnés de six galles du *Cynips calicis.*

A l'époque de la maturité propre, qui coïncide avec celle des fruits et tombe au mois d'octobre, la galle ne se détache pas de la cupule. Le gland lui-même aussi est empêché de tomber par la galle adjacente, et l'on trouve en hiver les galles sur le sol, adhérentes encore aux longs pédoncules. Dans le cours de l'automne de l'année suivante, la cupule est complètement décomposée, de manière que les galles du calicis peuvent se rencontrer alors complètement libres, sur le sol. Ce fait est digne de remarque en ce que presque la moitié ou le tiers des guêpes du calicis ne prennent pas leur volée au printemps de la première année, mais que leurs galles restent sur le sol tout l'été et encore un hiver entier durant, sans protection de la part de la cupule du gland. Or, la portion de la surface

qui dans le cours du développement est en contact avec le gland constitue son point vulnérable, en quelque sorte son tendon d'Achille. C'est ce que savent très bien nombre d'oiseaux, qui trouvent moyen de parvenir de ce côté à la galle interne. La paroi en ce point est trop mince pour résister au bec, et la larve est perdue.

Il convient d'ailleurs de remarquer que la galle du calicis est parfaitement protégée contre les ennemis ordinaires du monde des insectes. En examinant, sur la coupe, quelques milliers d'échantillons recueillis dans les stations hollandaises, je ne vis que dans un seul d'entre eux, au lieu de la galle interne, les chambres rayonnées du commensal *Synergus reinhardi*, tandis que tous les autres étaient complètement normaux et ne renfermaient pas davantage de parasites. Ce fait est surprenant en ce que les commensaux ordinaires, que Mayr cite comme indigènes en Autriche [1]), notamment les *Synergus melanopus*, *S. pallicornis*, *S. vulgaris* et *S. evanescens*, ne manquent pas dans d'autres galles hollandaises. Tous ces animaux habitent d'ailleurs, en Autriche, la cupule de la galle du *Cynips calicis*, et ne gênent en rien le développement normal de la larve. Seul le *Synergus reinhardi* fait exception, en ce que les chambres larvaires sont situées dans le tissu nourricier même de la galle et en chassent le propriétaire légitime. Les envahisseurs ne sont d'ailleurs guère dangereux même au centre de leur aire de dispersion géographique. C'est ce que je déduis de l'étude de plus de cent galles du calicis, que M. Heibroek à Hilversum eut l'amabilité de me faire envoyer de Vienne dans l'été de 1895. Plusieurs de ces galles m'ont donné il est vrai de nombreuses Synergides, mais les habitants légitimes n'avaient cependant nullement souffert. Deux parasites, que je remarquai au milieu des commensaux, durent être rapportés à ces derniers eux-mêmes. En février

---

[1]) E. G. Mayr. Die Einmiethler der mitteleuropäischen Eichengallen. *Abhandl. Zool. Bot. Ges. in Wien.* Bd. 22, p. 692, 1872.

et mars 1896 il est sorti de ces galles une soixantaine de guêpes du calicis, et je soupçonne que les autres galles avaient déjà été abandonnées au printemps par leur habitant légitime[1]).

Les moyens de défense de la galle du *Cynips calicis*, outre celui fourni par le gland, me semblent être les suivantes. D'abord, la paroi épaisse de la cupule, formée au début d'un parenchyme dense, lignifiée plus tard, qui protège suffisamment contre les insectes à courte tarière et contre le bec de petits oiseaux. En second lieu, la forte teneur en tannin qui, suivant divers analystes, varie entre 20 et 50 % du poids sec et protège parfaitement contre les limaces, les rongeurs et les oiseaux, pendant la longue période que les galles mettent à mûrir. Peut-être même le tannin protège-t-il aussi contre les champignons parasites et à coup sûr contre les bactéries, ce qui doit être d'une grande importance pour les galles qui passent l'hiver sur le sol. En troisième lieu, la sécrétion colossale de mucilage, qui a lieu durant la période d'accroissement tout entière à la surface de la cupule de la galle, et rend cette cupule ainsi que le gland humides et glutineux. Ce mucilage constitue sans le moindre doute un moyen de protection très efficace contre les petits ennemis ailés. Enfin, une couche de cire protège temporairement les galles tombées contre l'humidité.

Ce n'est pas toutefois dans ce cas isolé que nous rencontrons chez une galle une série de moyens de protection très complets, ressemblant à ceux des plantes et des animaux eux-mêmes. Chez les galles en général, les moyens de protection sont aussi nombreux et aussi parfaitement développés que ceux

---

[1]) L'orifice de sortie n'est pas toujours visible, et je préférais ne pas ouvrir les galles, car les échantillons sont de grande valeur et pourront servir à constater si, dans leur patrie, les guêpes quittent encore la galle au bout de trois ans, ce qui n'est peut-être pas le cas en Hollande. Toutes les galles se ressemblent tellement qu'elles ont dû, j'en suis persuadé, tomber de l'arbre en octobre 1894. S'il y en avait parmi elles de 1893, la couleur et l'état de décomposition devraient aisément les faire découvrir.

qui chez les fleurs, les feuilles, les organes en général, écartent les intrus et les ennemis. Ceci constitue un problème physiologique très important. N'est-il donc pas remarquable que les nombreux ouvrages qui traitent du principe de la sélection ne s'en occupent que passagèrement ou pas du tout? Et cependant, il doit être évident à première vue qu'ici aussi ce sont „les conditions vitales qui ont manié le ciseau" et donné naissance aux formes existantes. Comment les conditions vitales ont-elles pu s'y prendre? Il est clair que c'est seulement au moyen de corps liquides, ce qui démontre qu'outre le protoplasme attaché à la cellule, ne la quittant jamais, il y a encore un autre principe qui détermine la forme au cours de l'accroissement, principe capable de se mouvoir librement de cellule en cellule, en traversant les tissus en voie de croissance. Le premier pas à faire par la théorie de la formation des espèces ainsi que par la théorie du développement en général, ce sera précisément de tenir compte de ces choses. Mais l'heure ne paraît pas encore être arrivée.

Si l'on a considéré de près la lutte pour l'existence que doivent soutenir les animaux gallicoles, on comprend que des moyens de défense compliqués, parfois admirables, étaient indispensables. Une armée de parasites menace continuellement presque chaque larve de Cynipide, une armée de commensaux les tissus nourriciers destinés à la larve et engendrés par elle. Je me permettrai de citer une couple d'exemples.

En 1876, le *Dryophanta divisa* était si commun aux environs d'Utrecht, que je pus sans difficulté en recueillir des milliers. Cependant je n'obtins en octobre et novembre qu'une couple d'habitants légitimes; au contraire, à la même époque ainsi que plus tard, des milliers de parasites et commensaux. Cette galle appartient aux formes peu protégées, la protection consistant simplement en un parenchyme à parois épaisses, qui ne se développe que tardivement. Toutefois les galles mieux protégées sont également extrêmement menacées. Il est difficile d'obtenir la guêpe gallicole de l'*Aphilotrix solitaria*, qui

dans son jeune âge est protégée par un revêtement laineux très doux, et à la maturité par une enveloppe ligneuse résistante. La galle de l'*Aphilotrix glandulae* est protégée, non seulement par du tissu à parois épaisses et un revêtement pileux, mais de plus par ce que la chambre larvaire n'est pas située au centre de la galle pyriforme. Elle occupe au contraire une position excentrique, et trompe le dard du parasite [1]). Cette galle se range donc en somme au nombre des formes très bien protégées. Elle était assez généralement répandue, en 1883, sur les chênes aux environs de de Grebbe en Gueldre. Je n'ai pu toutefois obtenir de guêpes d'aucune des galles, mais uniquement des parasites, et dans les années qui suivirent la galle a complètement disparu de de Grebbe. Il n'est pas certain qu'elle existe encore actuellement dans les Pays-Bas. Je pourrais fournir de nombreux exemples analogues, qui concourent tous à rendre explicable la différenciation vraiment étonnante des galles de Cynipides, quand on invoque le principe de la sélection. Si les galles n'étaient que des organes végétaux ordinaires, les cas innombrables d'adaptation se trouveraient augmentés d'un exemple nouveau. Mais combien l'intérêt qui s'y attache augmente, quand on songe que la sélection naturelle ne peut agir ici indubitablement que grâce à la variation de substances en circulation. Ces substances se répandent uniformément sur des centaines de cellules, et les obligent à développer une activité ontogénétique commune. On voit ainsi clairement que la nouvelle théorie de la pangénèse, ainsi que la doctrine du plasma germinatif qui en est

---

[1]) Cette particularité n'est pas rare chez les galles de Cynipides. Je rappellerai p. ex. la galle bien connue du curvator. Elle est toutefois le plus remarquablement développée chez la galle du *Dryophanta disticha* sur le *Quercus sessiliflora*, où la chambre larvaire proprement dite est excentrique, et située tout près du hile de la galle. Au centre, à l'endroit donc où chez d'autres galles, entièrement semblables au dehors, se trouve la chambre larvaire, il y a un espace vide, chambre pseudo-larvaire, où les ennemis déposent leurs œufs par erreur. Il y a chez l'inflator une disposition semblable.

issue, ne tiennent compte, dans les limites de leur vérité, que de la moitié du problème du développement. Mais revenons pour le moment aux galles du calicis.

La femelle pond ses œufs vers le milieu du mois de mai. Les premiers stades du développement de la galle du calicis peuvent donc se rencontrer en juin. En septembre, les galles sont adultes, mais cependant encore complètement fraîches et vertes, et ne renferment encore à ce moment qu'une larve très-petite, au sein d'un tissu nourricier abondant, gorgé d'amidon. Si l'on récolte des galles à ce moment et qu'on les conserve desséchées, le développement entier peut s'y faire régulièrement. Mais la guêpe que l'on obtient est d'autant plus petite que l'on a recueilli la galle à une époque plus reculée de son développement, et elle peut atteindre une valeur minima, correspondant environ à la mi-longueur de l'insecte normal. Comme le tissu nourricier primaire est déjà entièrement développé très tôt, on peut obtenir des guêpes même de galles très petites, recueillies en juillet, ce qui témoigne d'un pouvoir de résistance très considérable de l'habitant. Ceci résulte d'ailleurs encore des propriétés de la guêpe adulte. Enfermée à l'état de complet développement dans la galle interne, la guêpe peut être conservée dans une chambre chauffée et sous une couche de neige, sans montrer à la sortie, en février ou mars, beaucoup de traces de ces traitements divers. La seule différence, c'est que les guêpes conservées en chambre prennent leur vol une ou deux semaines plus tôt. Par suite d'une erreur, une boîte de verre, dans laquelle je conservai pendant l'hiver très doux de 1895—96, environ deux cent galles internes, récoltées en janvier 1895 sur le sol, s'était remplie d'eau. Lorsque je m'en aperçus en février 1896, les galles internes avaient déjà flotté sur l'eau pendant des mois entiers, mais n'avaient cependant pas coulé à fond, et les guêpes en sont plus tard très régulièrement sorties. Dès qu'elle est en liberté, la guêpe ne vit pas longtemps d'ordinaire. Tout au moins la plupart des guêpes étaient-elles, dans mes nombreuses expériences de cul-

ture, mortes au bout d'une quinzaine de jours dans mes filets de gaze, et ceci malgré que l'eau ne leur avait pas fait défaut. Les galles envoyées de Vienne et dont il a été question ci-dessus fournirent des résultats quelque peu différents. Ces galles furent conservées dans un flacon de verre bouché. Quand j'entrepris en février et mars 1896 des expériences avec les guêpes en train de sortir, celles-ci se comportèrent normalement dans les filets Les guêpes conservées en même temps que les galles dans les flacons demeurèrent au contraire bien plus longtemps en vie, et je pus donc dans le cours de la même année assister au rare spectacle de posséder encore le 4 avril quelques guêpes vivantes du calicis, qui étaient sorties vers la fin de février.

J'ai dit plus haut que la galle du calicis ressemble à un gland dans sa cupule. Ceci est surtout évident pour les jeunes galles au stade de juin (Pl. XVI, fig. 12), tandis que chez les galles arrivées à maturité les tissus se déchirent toujours plus ou moins, ce qui rend un peu moins distincte la composition des galles de deux parties indépendantes. Ceci provient de ce que la surface externe de la galle proprement dite, complètement libre à l'origine, se soude dans le cours ultérieur du développement avec la partie interne de la cupule de la galle, et ne redevient libre qu'à la dessiccation. Cela ne se peut toutefois sans que les couches internes de la cupule se déchirent irrégulièrement, de sorte que la galle interne mûre, fixée au fond de la cupule, est d'ordinaire environnée d'une enveloppe en forme de sac.

Je n'ai pu jusqu'ici déterminer avec certitude la valeur morphologique de la cupule de la galle Voici cependant ce qui me paraît pouvoir être prétendu avec certitude. La cupule de la galle ne peut être comparée à la cupule garnie de feuilles de la galle du gemmae, mais il y a bien des indices que la „couronne” caractéristique que l'on trouve si élégamment développée chez la galle de l'argentea, à l'état rudimentaire chez celle du tinctoria et chez quelques exemplaires du kollari, doit être considérée comme homologue de la cupule.

Si cette supposition est exacte, les métamorphoses phylogéniques qui ont eu lieu dans les galles du seul sous-genre Cynips, sont aussi profondes que celles qui séparent les fleurs hypogynes des fleurs épigynes, et la forme du réceptacle dans les deux cas rend la comparaison très exacte. A partir du moment où la larve est adulte, la paroi de la galle interne mûre ne se compose que d'un tissu de cellules ligneuses. La galle interne elle même possède une forme irrégulièrement ellipsoïdale, et le sommet organique, c'est à dire l'endroit de la chambre où le méristème de la galle s'est fermé en dernier lieu lors de l'emprisonnement de l'embryon, se présente sous la forme d'une saillie conique [1]).

Quand j'eus extrait en janvier 1893 environ cinq cent galles internes, et que je les conservai dans des boîtes en verre sur du papier à filtrer humide dans une cave fraîche, il en sortit dans la première moitié de mars 1894 environ 320 individus de la guêpe du calicis. Les autres furent tenus en réserve, car ils renfermaient encore tous des larves fraîches. Celles-ci se transformèrent pour la plupart en nymphes vers la fin de juillet 1894, et en guêpes au mois de septembre. Ces guêpes sont sorties au mois de mars 1895. Cependant 46 galles sont encore en ce moment demeurées closes, et furent ouvertes le 6 avril 1896. Une seule d'entre elles renfermait encore une larve, quatre des guêpes vivantes et développées, mais très débiles, à peine sorties de la nymphe et évidemment destinées à périr. Dans toutes les autres galles il y avait des guêpes du calicis mortes et couvertes de moisissures. La proportion réelle entre guêpes annuelles et bisannuelles n'est pas ainsi déterminée avec certitude, car parmi les 320 exemplaires sortis en mars 1894 il y avait déjà peut être des insectes âgés de deux ans. Les galles avaient été en effet recueillies sur le sol sans faire attention à cette différence,

---

[1]) Dans mes figures 12 et 13 Pl. XVI, il y a par erreur en cet endroit une dépression.

et[1]) seuls des exemplaires récoltés sur les arbres peuvent fournir ici toute la clarté voulue. Ce qui toutefois est déjà rendu très improbable par cette expérience, c'est qu'outre des guêpes d'un et de deux ans, il y en ait encore qui parcourent une période de repos larvaire de plusieurs années. En effet, des galles plus âgées se reconnaîtraient déjà à leur état de décomposition. Je n'ai pu découvrir de différences externes entre les guêpes du calicis de la première et de la deuxième année.

Ma récolte de galles du calicis de janvier 1895 me conduit encore aux remarques suivantes.

Le trou de sortie est pratiqué latéralement dans la paroi de la galle interne, et bien des guêpes sont donc obligées de percer de plus la cupule ligneuse. Mais dans beaucoup d'échantillons la cavité interne est creusée de telle manière que l'animal pénètre d'abord dans la large chambre de la cupule, où il peut attendre tranquillement une belle journée pour prendre son vol. La guêpe peut alors, pour sortir de sa prison, profiter de l'orifice naturel de la cupule, sauf à élargir légèrement cet orifice au besoin. Quand je dirigeai spécialement mon attention sur ce point en février 1895, je trouvai en effet que beaucoup de guêpes sortaient de la galle par ce moyen, plus ingénieux que leur pratique ordinaire.

Je ferai encore remarquer ce qui suit. De nombreux exemplaires de ma récolte sont sortis vers la fin février 1896, c'est à dire après un repos de deux années. Beaucoup de galles au contraire, récoltées en octobre 1895, n'ont fourni de guêpes qu'au commencement de mars 1896. Je crois donc que la génération de deux ans prend son vol plusieurs jours avant la génération annuelle. Toutefois, je considère ce point comme n'étant pas complètement hors de doute[2]).

---

1) L'erreur dans les figures, indiquée dans la note pag. 402, a été corrigée.

2) Ceux qui s'intéressent aux procédés de récolte et au commerce de notre galle trouveront des renseignements dans EITNER, Die Nutzung der Knopper (dans *Der Gerber*, Jahrg. 13, p. 77, 91, 1887, et Jahrg. 15, p. 277, 1889).

2. Pourquoi je cherchai la deuxième génération du Cynips calicis sur le Quercus cerris.

Quand Burgsdorff montra en 1783 [1]) que les galles du calicis sont habitées par un insecte, qui fut dénommé en 1840 par Th. Hartig [2]), il donna en même temps une figure d'une guêpe enfonçant sa tarière dans un jeune gland de *Quercus pedunculata.* Lorsqu'à mon tour je remarquai en 1885 que la guêpe du calicis sort de la galle en février et mars, à une époque où pas un bourgeon de chêne n'est déjà ouvert, je crus devoir contrôler l'assertion de Burgsdorff. On ne peut, en effet, admettre que l'insecte prenne son vol en février pour ne déposer ses œufs qu'en mai; il ne vit en liberté qu'un temps très court. J'eus bientôt la certitude que la figure de l'auteur n'était qu'une représentation de fantaisie, et je supposai donc que la guêpe est capable de pénétrer jusqu'au jeune gland dans le bourgeon. Mais l'examen microscopique m'apprit bientôt que ceci non plus n'était pas possible, pour la simple raison que l'œuf doit nécessairement être déposé entre le jeune gland et la cupule, et que ces parties ne sont pas encore différenciées au commencement de mars, quand la guêpe prend sa volée. Le tout est encore à l'état d'un seul point végétatif méristématique.

Je me vis donc forcé de conclure que la guêpe dépose son œuf ailleurs et que je me trouvais en présence du premier exemple de génération alternante chez une espèce de *Cynips*, dans le sens restreint donné récemment par M. Mayr à ce nom générique [3]). Il y avait donc à découvrir ici un nouvel insecte et une nouvelle galle, ou bien des formes déjà connues devaient être rapportées à la deuxième génération probable.

---

[1]) *Schriften der Berl. Ges. Naturf. Freunde.* Bd. 4, p. 1, 1783.

[2]) *Germar's Zeitschr. f. Entomologie.* Bd. 2. p. 187, 1840.

[3]) Die Genera der Gallenbewohnenden Cynipiden. Zwanzigster Jahresber. der Realschule. Wien. 1881.

Ce n'est qu'après de très nombreuses expériences, réparties sur de longues années, que je suis parvenu à réaliser mes espérances et à cultiver la nouvelle galle. Cette galle m'a ménagé en outre, comme nous l'avons vu, la surprise plus grande encore de croître sur un hôte différent.

Le fait que mes expériences ont été si longtemps infructueuses tient à ce que, d'accord en ceci avec tous les résultats antérieurement acquis, je crus devoir chercher la deuxième génération, de même que le *Cynips calicis* lui-même, sur le *Quercus pedunculata.* J'essayai donc de faire attaquer les bourgeons de ce chêne par la guêpe; mais ceci n'eut lieu que rarement, et évidemment avec la plus grande répugnance. Jamais d'ailleurs il n'en résulta une galle quelconque. Aussi me vis-je conduit de plus en plus à conclure que l'histoire de la guêpe du calicis devait renfermer un épisode complètement inattendu. Quand, préparé par ces réflexions, j'étudiai à diverses reprises les stations hollandaises du *Cynips calicis,* je fus finalement frappé du fait que le *Quercus cerris,* qui d'ailleurs est rare dans nos plantations, se trouve en beaux exemplaires dans ces stations mêmes. Se pourrait- il que ce chêne fût l'hôte de la deuxième génération? Et les galles du calicis ne seraient-elles si fréquentes en Autriche, dans la Hongrie, l'Esclavonie, la Croatie, etc., que parce que les forêts y renferment le *Quercus cerris,* tandis qu'en Allemagne, où cette essence fait défaut, le *Cynips calicis* ne se rencontre également qu'à l'état tout à fait sporadique, tout comme dans les Pays-Bas? L'hypothèse n'était pas fort probable, car le fait de dépendre de deux galles est pour un insecte déjà un indice de haute complication biologique; et combien cette complication devient plus forte encore, quand ces deux galles sont réparties sur deux arbres différents! Cependant cette hypothèse servit de point de départ à une expérience, et les résultats en démontrèrent l'exactitude. Mais avant que les nombreuses cultures eussent tranché la question, ce qui eut lieu en mars, avril et mai des années 1894, 95 et 96,

nombre de circonstances m'avaient déjà si fermement convaincu de la vérité de mon hypothèse, que je crus à la possibilité de trouver sur et sous les chênes de Bourgogne les galles desséchées encore inconnues des années précédentes. Je me laissai guider par la réflexion, que la galle cherchée devait être très petite, et ne se rencontrerait probablement que sur les étamines; car seules les étamines, me semblait-il, permettraient une croissance et une maturation aussi rapides que le réclame la deuxième génération du *C. calicis.* En effet, les premiers stades de développement de la galle du calicis avaient déjà été trouvés au commencement de juin, et la croissance de cette galle est lente. Ces diverses suppositions se sont montré complètement exactes après de nombreuses variations d'opinion, provoquées par les difficultés des expériences de culture. Je trouvai au pied des chênes, adhérentes aux restes desséchés et d' aspect assez peu attrayant des châtons des précédentes années, les enveloppes des galles cherchées. Ce qui me facilita le travail, c'est qu'en Hollande ces arbres ne portent plus qu'une seule autre galle. C'est ainsi que s'établit mon opinion que la guêpe du calicis ne profite pas, comme le dit Burgsdorff, du *Quercus pedunculata* pour déposer en mai ses œufs dans les jeunes glands, mais qu'elle choisit à cet effet, au commencement de mars, les boutons floraux mâles encore complètement fermés du *Quercus cerris*, pour mourrir quelques jours après.

3. Ponte chez le Cynips calicis.

Mes expériences furent faites à Delft. Je fis usage de guêpes provenant de galles récoltées en janvier, et ouvertes à l'endroit même pour emporter les galles internes seules. Quelques centaines de ces galles furent déposées sur du papier à filtrer humide dans des boîtes de verre, et conservées dans la cave ou dans le jardin sous une couche de neige. La guêpe du calicis commença à sortir de la galle vers la fin de

février et au début de mars; les derniers retardataires ne firent leur apparition que dans la première moitié d'avril. Il a été d'une grande importance pour mes expériences que les insectes se trouvèrent à ma disposition pendant un si long laps de temps.

J'avais apporté de Rheden des branches en fleurs de *Quercus cerris;* on m'avait d'autre part obligeamment envoyé des matériaux du jardin botanique de Leyde et de Hilversum, et j'avais reçu de robustes branches d'un arboriculteur de Zwolle ainsi que des promenades publiques de Delft. Tous ces matériaux appartiennent à deux variétés bien caractérisées [1]); cependant la guêpe ne fait entre elles aucune différence, et la deuxième génération se développe sur l'une et sur l'autre avec des propriétés identiques.

Les branches furent mises dans des cuves de pierre remplies d'eau, et enveloppées dans de la mousseline transparente pour recueillir les guêpes. Les cuves se trouvaient, les unes dans une chambre non chauffée, les autres à l'air libre. La ponte put être observée dans nombre de cas (fig. 1, Pl. XVI); elle n'a lieu que sur les fleurs mâles. Comme les bourgeons chez le *Q. cerris* sont assez petits, les animaux qui y ont enfoncé leur tarière ne sont que très légèrement fixés au bourgeon. Il est donc difficile de les tuer en même temps que le bourgeon, sans qu'ils retirent leur tarière. Cependant j'y ai réussi à diverses reprises, en laissant tomber des rameaux prudemment coupés dans l'éther. L'alcool laisse toujours à la guêpe le temps de retirer sa tarière. On voit fig. 1 l'image d'une guêpe en train de pondre sur un bourgeon de *Q. cerris*; la figure a été faite d'après une photographie.

Les guêpes peuvent être longtemps occupées sur un même bourgeon et y déposer beaucoup d'œufs; ou bien elles abandonnent le bourgeon après y avoir pondu un ou deux œufs.

---

[1]) La forme type et le *Q. cerris* var. *austriaca*; voir Dippel, Laubholzkunde. Bd. I. pag. 95, 1889.

Dans le premier cas, l'inflorescence mâle est plus ou moins complètement transformée en galles, réunies en glomérule. Quelquefois on trouve jusque 10 et 12 galles l'une près de l'autre (fig. 7), tandis que d'autre part on peut ne rencontrer en mai, sur une inflorescence entière, qu'une ou deux galles. Les autres modifications que l'on observe sur les inflorescences où des œufs ont été déposés sont de peu d'importance. Les galles, de très petite taille, sont entièrement ou du moins en majeure partie enfoncées dans le périanthe; et il est souvent difficile de les trouver, même à leur état de maturité complète, quand elles ne sont pas réunies en groupe. Mais il est bien plus difficile encore d'observer de jeunes états de développement; et l'on est donc obligé de déduire l'embryogénie de cette galle des processus chez des formes parentes plus communes. Il faut ranger ici surtout, parmi les espèces hollandaises, la galle de *l'Andricus nudus* sur le *Quercus pedunculata.* [1]).

La découverte des œufs du calicis présente aussi des difficultés, en dépit de ce que, dans les expériences de culture, la guêpe montre le chemin. En effet, le plissement et le revêtement pileux des feuilles gênent l'observateur. Heureusement les châtons mâles se trouvent à la base des rameaux, et sont donc, dans le bourgeon, directement recouverts par les écailles. On peut donc, en dissociant un bourgeon où des œufs ont été déposés, laisser en place les feuilles internes; et j'ai pu réellement quelquefois, quand une guêpe du calicis avait quitté son bourgeon, découvrir les œufs frais pondus entre les étamines.

L'endroit occupé par les œufs est du moins à très peu près le même que chez le *Neuroterus lenticularis.* L'œuf n'est pas déposé dans l'anthère destinée à fournir la galle, mais à sa surface; et le long pédicule (*Es* fig. 3) traverse plus ou moins

---

[1]) C'est à coup sûr la galle staminale la plus commune aux environs de La Haye et de Scheveningen, plus conmune dans tous les cas que l'*Andricus pilosus.*

fortuitement le périanthe et le pédoncule floral dans le sens transversal. Cette dernière circonstance fait-que souvent, à l'époque du complet développement de la galle, on peut trouver avec quelque attention des traces de la blessure, sous forme d'une cicatrice subérifiée sur l'axe du châton; ou bien cet axe est, par suite de la lésion, un peu renflé ou recourbé; ou enfin, il n'y a pas de cicatrice du tout.

Comme il a été dit plus haut, le corps de l'œuf ne fait que se trouver en contact avec l'anthère destinée à donner la galle. J'ai il est vrai observé dans un cas déterminé que l'anthère elle-même était traversée par le pédicule de l'œuf; mais je me suis assuré que la blessure qui en résulte n'est pour rien dans la production de la galle. Aussi est-il donc certain dans ce cas que l'enveloppement de l'embryon par les tissus méristématiques de la galle se fait de la même manière que chez les autres galles de Cynipides, et que les substances cécidiogènes ne peuvent donc provenir que de l'embryon lui-même.

Les étamines sont déjà très complètement développées en mars, c'est à dire à l'époque de la ponte, et l'on ne peut donc s'étonner que la galle mûre laisse encore observer très distinctement la moitié de l'anthère non intéressée dans la production de cette galle (*ant'* fig. 9). Cette portion se voit sous forme d'une dépression latérale au-dessous du sommet. Je ne saurais d'ailleurs en dire davantage à présent de l'embryogénie de cette galle si petite et peu apparente et je dois passer à son examen à l'état de maturité. Mais auparavant, je dois dire quelques mots sur l'histoire de mon étude.

Je croyais devoir conclure de mes expériences instituées en 1895, que des bourgeons végétatifs peuvent être également employés par le *Cynips calicis* pour y déposer ses œufs, et qu'il en résultait une galle, que dans ma note préliminaire j'ai nommée *Cynips cerri gemmae,* mais que j'ai reconnue plus tard pour celle de *l'Andricus circulans* En commençant mes expériences, en 1896, je croyais encore à cette hypothèse. Jamais, il est vrai, je n'avais pu démontrer dans les bourgeons végétatifs

la présence d'œufs du calicis, ce qui était possible au contraire dans les châtons mâles. Je croyais toutefois pouvoir attribuer ce fait à la grande difficulté de pareille recherche. Je ne m'étais pas encore aperçu que le *Cynips calicis* ne choisit qu'exclusivement des boutons floraux du *Quercus cerris.* Heureusement, j'avais marqué au cours du printemps de cette année tous les bourgeons renfermant des œufs, et je découvris en mai que la galle du circulans m'avait tout simplement trompé par sa présence universelle, et se développait tout aussi bien sur les bourgeons marqués et renfermant des œufs que sur les bourgeons non marqués [1]). La galle en question n'avait donc rien à faire avec le *Cynips calicis.* Quant à la galle du cerri, qui est bien plus difficile à cultiver, elle ne prit uniquement naissance que sur les bourgeons où avaient été déposés des œufs du calicis d'après mes observations directes On s'imagine aisément combien pareilles recherches sont délicates et fatigantes, quand on songe que les filets de gaze ne peuvent demeurer sur les rameaux de *Q. cerris* que pendant la durée d'une observation.

---

4. Description de la galle de l'Andricus cerri. [2])

Comme je l'ai dit plus haut, je connais depuis plusieurs années la galle du cerri ou tout au moins sa capsule sèche. Ce n'est toutefois que dans le printemps de 1896 que j'ai été capable d'observer directement la formation de la galle dans mes cultures au laboratoire. Mes recherches avaient été entreprises dans une chambre non chauffée. Je pus, le 2 mai 1896, prendre une photographie des châtons en train de s'ouvrir, sur les étamines desquels s'étaient formées sous mes yeux quelques galles du cerri. (Pl. XVII, fig. 13).

Les étamines étaient encore complètement incluses dans le

---

[1]) Je puis actuellement (février 1897) confirmer pour la seconde fois l'observation ici notée.

[2]) Nommée *Cynips cerri staminum* dans ma note préliminaire.

périanthe, et au-dessus de ce dernier faisait saillie la galle. Mais cet état de choses ne dure pas, et à l'état de maturité complète, les galles, brunes et minuscules, sont souvent enfouies plus ou moins profondément dans le périanthe sous la forme de petites éminences coniques; et leur sommet peut même ne pas atteindre le sommet des étamines. Je dois faire remarquer pour cette raison que la figure 7, Pl. XVI, qui représente notre galle, et de même la fig. 9, où l'on voit la galle grossie, ont été dessinées d'après des matériaux non encore arrivés à maturité complète. La forme et la position sont toutefois très exactement représentées.

J'ai trouvé, en liberté, des galles du cerri complètement mûres vers le 12 mai 1894. Dans le cours d'années antérieures, quand je ne connaissais pas encore la galle vivante, mais bien déjà la guêpe *Andricus cerri*, j'observai la ponte entre le 15 et le 25 mai. Dans le printemps très froid de 1896, la galle était mûre vers la mi-mai, mais la guêpe y est restée jusque vers le 25 mai. Le début de la deuxième moitié de mai doit donc être considéré comme l'époque de la maturité.

La galle du cerri appartient aux galles de Cynipides les plus petites que l'on connaisse jusqu'à présent. Celle de *l'Andricus schlechtendali* seule est plus petite encore. Notre galle atteint une longueur de 1½ à 2 mm. et environ 1 mm. d'épaisseur. Comme il a été dit plus haut, elle se caractérise par ce que l'on voit en dessous du sommet la moitié de l'anthère non employée à la formation de la galle, moitié qui ne peut naturellement se distinguer qu'à la loupe et montre nettement la dépression destinée à la déhiscence. On n'y trouve pas de grains de pollen bien développés. Dans mes figures 7 et 9, Pl. XVI, ce rudiment de l'anthère est représenté en teinte plus foncée qu'il ne lui revient en réalité, mais l'image en est d'ailleurs fidèle [1]). L'autre moitié de l'anthère

[1]) La même chose s'observe chez les galles du nudus et du pilosus; on y trouve également sur le côté, en dessous du sommet de la galle, le

a servi plus ou moins complètement à former la galle. On peut toutefois la reconnaître encore distinctement dans bien des galles du cerri, où on la voit symétriquement située relativement à la moitié rudimentaire. Une étude attentive montre que le pédicule de l'œuf du calicis est souvent visible à l'extrémité de la galle, entre les deux anthères, c'est-à-dire à l'endroit même où doit apparaître l'orifice, ou le point où s'est enfin fermé le méristème cécidiogène en enveloppant l'embryon animal. Les deux anthères convergent fortement vers le sommet de la galle, et le connectif ne peut donc avoir contribué que fort peu à son sommet à la formation de l'excroissance. On peut, en effet, reconnaître nettement que seule la moitié inférieure de ce connectif, ainsi que les couches voisines des loges, sont intéressées dans la cécidiogénèse. Bien que les anthères du *Quercus cerris* soient portées par des filets, et que les galles au contraire soient apédiculées, on ne peut dire que les filets contribuent à la formation de la galle du cerri, parce que, à l'époque où commence le développement de la galle, les filets ne sont pas encore formés.

Les galles sont insérées généralement deux par deux, et avec une large base, sur le réceptacle, enveloppées du périanthe. Les autres étamines de la fleur sont normales et laissent échapper leur pollen à l'époque ordinaire, c'est-à-dire à peu près au moment même où la guêpe du cerri prend sa volée, ou bien un peu plus tôt. Le *Quercus pedunculata* a dépassé alors sa période de floraison, et commence précisément à développer ses fruits.

La galle du cerri mûre et sèche se compose d'une paroi mince comme le papier, très fragile et délicate, d'une belle

---

vestige d'une moitié d'anthère. L'étendue du groupe cellulaire influencé par l'œuf de Cynipide doit donc être à peu près identique, dans tous ces cas, malgré la grande différence de ces excroissances. Chez le schlechtendali, c'est le connectif qui s'est transformé en galle, laquelle porte donc sur ses deux faces les anthères, restées steriles mais en apparence normales.

teinte brune, comparable plutôt à une petite coque, verte aussi longtemps que la galle est encore vivante, brune et luisante plus tard. Les cellules de cette coque sont parenchymateuses et à parois épaisses. Les tissus nourriciers et les tissus à amidon ont à peu près la même structure que chez la galle du taschenbergi, mais disparaissent déjà en avril.

L'axe floral et le périanthe sont, comme nous l'avons vu, souvent perforés par la guêpe du calicis, lors de la ponte. Ceci a lieu à une époque où ces parties sont déjà très développées et complètement différenciées intérieurement. Il fallait donc attendre que parfois ces blessures devraient être visibles encore à côté des galles mûres. Ceci s'applique surtout à l'axe floral, qui non seulement présente de petites cicatrices subérifiées aux endroits où il y a des galles, mais qui y est en outre plus ou moins renflé. Il peut en résulter que les châtons portant un grand nombre de galles soient plus ou moins rudimentaires, et demeurent très courts. Aussi, quand je ne connaissais pas encore pour l'avoir vue la galle de l'*Andricus burgundus*, croyais-je sur la foi des descriptions existantes qu'elle pourrait bien être identique à celle du cerri. Mais un coup d'œil jeté sur la fig. 7, Pl. XVIII, représentant une branche de *Quercus cerris*, provenant de M. Wachtl, et portant des galles de l'*Andricus burgundus* Giraud, montrera nettement que cette hypothèse n'est pas fondée [1].

---

[1]) L'incertitude adhérente à la description de la galle de l'*Andricus burgundus* par M. Mayr (Eichengallen, Erste Hälfte p. 31, 1870) a été dissipée par M. Wachtl, qui étudia à nouveau les types originaux conservés à Paris (*Abh. Zoöl. Bot. Gesellsch.* Wien, 1880, p. 544). D'après cet auteur, M. Giraud s'est donc certainement trompé quand il a envoyé à M. Mayr, sous le nom d'*Andricus burgundus*, et pour les figurer dans les „Eichengallen", des galles de l'*Andricus circulans*. Le fait que même l'auteur qui découvrit la guêpe a pu se tromper montre combien la distinction des formes dans ce groupe est difficile.

5. La guêpe de l'Andricus cerri.

La guêpe du cerri (figs. 2 et 8, Pl. XVIII) se distingue difficilement, d'après les descriptions existantes, de l'*Andricus burgundus* Giraud. Lorsque j'appris à connaître l'animal d'après des individus pris à l'époque de la ponte, j'établis la détermination précédente, et M. Mayr à Vienne confirma l'étroite parenté avec cette espèce. La guêpe ressemble à beaucoup d'autres points de vue à la guêpe du circulans (figs. 3 et 4, Pl. XVIII). Cependant une étude approfondie m'a montré qu'elle se distingue en réalité de ces deux espèces et n'a jamais été décrite jusqu'ici.

Elle appartient au genre *Andricus*, lequel ne se distingue du genre *Cynips* que par l'absence de poils. Il y a donc parenté étroite entre ces deux genres.

On s'aperçoit, quand on élève la guêpe d'un grand nombre de galles, qu'il y a des mâles et des femelles, et qu'au début de la période de sortie de la galle, les mâles sont en grande majorité. C'est donc le même phénomène que chez les plantes on nomme protérandrie. Mais ici, chez les guêpes qui éclosent plus tardivement on observe encore le même fait. C'est ainsi qu'un dénombrement me donna, pour 93 mâles, 25 femelles.

L'*Andricus cerri* est un animal extrêmement petit et très délicat. La chaleur de la main suffisait à le tuer au moment de la ponte. La longueur du corps est exactement de 1½ mm.; les mâles mesurent au repos, de l'extrémité de l'antenne à celle de l'aile 4½ mm; les femelles un peu moins [1]). Cependant les deux sexes sont rapides au vol, et surtout le mâle est, pour une Cynipide, très vif. La copulation a lieu aussitôt après la sortie de la galle, et s'observa très souvent dans mes boîtes de verre.

---

[1]) On donne pour le *Neuroterus schlechtendali* 0,9—1,2 mm. de longueur; mais je trouvai des individus encore plus petits.

La guêpe du cerri ressemble si fort à l'*Andricus burgundus* que la description des caractères de ce dernier s'applique littéralement à la première. Il me semble donc désirable de faire suivre ici la diagnose originale de Giraud. Il dit [1]: „*A. burgundus* n.s.". Niger vix pubescens; antennis fuscis, basi pallidioribus; ore pedibusque fulvo-testaceis, coxis posticis vel omnibus, nigris; capite thoraceque coriaceis, opacis. Ant ♂ 14, ♀ 13 art, Long 1½ mm. Var. Antennis fulvo-testaceis apice obscuro.

Tête et thorax finement coriacés, opaques et presque nus, les flanc aciculés. Ecusson proéminent en arrière, ruguleux, avec deux très petites fossettes à la base. Antennes de la femelle brunes, plus ou moins roussâtres à la base, surtout en dessous. Abdomen luisant, faiblement comprimé sur les côtés, de la largeur du thorax; son premier segment formant environ $^4/_5$ de sa longueur. Pattes d'un testacé un peu fauve ou roussâtre, selon les individus avec les hanches postérieures et une partie variable des antérieures, noires. Ailes transparentes, leurs nervures et l'écaille rousse; la cellule radiale étroite, longue, l'aréole très petite.

Dans la variété les antennes sont d'un testacé fauve, avec les derniers articles un peu obscurs. Les pattes sont aussi plus claires et les hanches antérieures sans mélangé de noir [2]).

Le mâle se distingue par la petitesse de son abdomen et par ses antennes qui sont un peu plus longues, d'égale épaisseur partout, submoniliformes; leur troisième article est un peu aminci à la base, ce qui le fait paraître comme échancré. La

---

[1]) Signalements de quelques espèces nouvelles de Cynipides et de leurs galles. *Abhandl. d. Zoöl. Bot. Ges in Wien.* Bd. 9, p. 359. 1859.

[2]) J'ai déjà dit plus haut qu'il ne faut pas attacher trop grande valeur à la description des couleurs de ces objets si menus. En effet, la teinte s'éclaircit à la dessiccation. Dans l'alcool, la décoloration est encore plus prononcée, de telle sorte que les guêpes du calicis y deviennent jaunes au bout de quelques années, la nervation des ailes étant entièrement incolore.

couleur de ces organes est ordinairement comme dans la variété" [1]).

La description de la galle est donnée dans les termes suivants:

„Les galles de cette espèce se trouvent, au printemps, sur *Quercus cerris*, connu aussi sous le nom vulgaire de chêne de Bourgogne, mais elles sont très rares. Ellles sont quelquefois réunies au nombre de 10—15 sur un bourgeon dont il ne reste plus que quelques écailles. Chaque galle consiste en une petite coque dure, de couleur rousse claire, de forme ovoïde tantôt un peu allongée tantôt plus courte, à peu près du volume d'un grain de millet. Dans quelques cas j'ai observé une seule galle siégeant à la base du pédoncule des fleurs. Il me paraît que les étamines sont le siège primitif de cette espèce, et la réunion d'un grand nombre de galles en un seul point me semble provenir de la transformation de ces organes à une époque où ils étaient encore renfermés dans le bourgeon. La sortie de l'insecte a lieu de bonne heure; le 16 mai, j'ai observé plusieurs galles déjà abandonnées; celles qui étaient encore entières m'ont fourni, les jours suivants, 25 individus parmi lesquels il ne se trouvait que deux mâles."

Je dois à M. le professeur Wachtl d'avoir pu examiner 2 individus mâles et 2 femelles de la guêpe du burgundus, pris près de Mariabrunn, ainsi que leurs galles. On voit, à ce qu'il me semble, distinctement que ce sont les châtons mâles qui portent les galles (fig. 7, Pl. XVIII). Mais celles-ci sont si serrées les unes contre les autres, l'axe est resté si court, que l'on ne voit plus rien des fleurs libres. Chez une galle du cerri l'agglomération est, il est vrai, souvent tout aussi forte (partie supérieure de γ fig. 9, Pl. XVI), mais il en résulte cependant

---

[1]) On consultera, pour la diagnose la plus récente de cette guêpe: Mayr, Die Arten der gallenerzeugenden europäischen Cynipiden, pag. 17. Sep. abdr. du 20ster *Jahresber. d. Oberrealschule* in Wien. Vienne, Hölder, 1882.

une autre image que dans le cas du burgundus, parce que la galle du cerri est plus petite. Dans d'autres cas, très probablement les plus nombreux, les galles du cerri sont bien moins serrées, ce qu'on voit figuré dans la partie inférieure du châton de la fig. 7, Pl. XVI. Alors la ressemblance avec le burgundus fait complètement defaut.

Mais il y a quelque chose de bien plus important que la différence des galles entre elles; c'est la différence de forme des œufs de l'*Andricus cerri* et de l'*Andricus burgundus*. L'étude au microscope a montré en effet que chez la première guêpe la forme de l'œuf (fig. 4, Pl. XVI) est la normale, c'est-à-dire que le pédicule est inséré au pôle de l'œuf, dans le prolongement de celui-ci, par conséquent de la même manière que chez la forme mère *Cynips calicis* (fig. 3, Pl. XVI). Voici au contraire l'état des choses chez la guêpe du burgundus, recueillie par M. Wachtl. L'œuf possède une forme exactement intermédiaire entre celle de l'*A. cerri* et de l'*A. circulans*, représentée aux figs. 5 et 6. Pl. XVI. Or, l'œuf du circulans est caractérisé par ce que le pédicule n'est pas inséré au pôle, mais latéralement, au-dessous du sommet de l'œuf. Ce pédicule forme à peu près un angle droit avec l'axe longitudinal de ce dernier. Quand je dis que l'œuf du burgundus présente une forme intermédiaire entre les œufs du cerri et du circulans, je veux donc faire entendre que chez le burgundus le pédicule n'est pas, il est vrai, inséré au pôle de l'œuf, mais fait avec celui-ci un angle plus petit que 90° et pas très éloigné de 45° [1]). Les parties chitineuses de la tarière de l'*A. burgundus* sont, pour ainsi dire, aussi de leur côté, des formes de transition entre les parties analogues chez l'*A. cerri* (fig. 4) et l'*A. circulans* (fig. 5).

---

[1]) La forme étrange des œufs de l'*A. circulans* et de l'*A. burgundus* est ici décrite pour la première fois. Il est incontestable qu'elle fournit un nouveau caractère important au point de vue de la systématique des Cynipides.

A cette différence vient encore s'ajouter le fait que ma guêpe du cerri possède dans les deux sexes des antennes et des pattes de teinte bien plus claire (presque jaunes) que l'*Andricus burgundus*, et que de plus les dimensions sont nettement plus faibles chez le cerri que chez les exemplaires de burgundus dont je disposais. On peut donc conclure avec pleine certitude que les deux formes sont différentes, même sans parenté étroite l'une avec l'autre. Au contraire, il y a concordance très complète entre les *Andricus cerri* et *A. nudus* Adler; mais malheureusement, ce point a frappé mon attention trop tardivement pour l'apprécier ici à sa juste valeur.

Avant de passer à la description de la ponte chez l'*Andricus cerri*, je crois utile de rapporter ici mes observations sur l'*Andricus circulans*.

---

6. La galle du circulans.

J'ai, dans ma notice préliminaire, cru devoir établir un rapport entre la galle du circulans et le *Cynips calicis*, et j'ai désigné la guêpe qui en sort sous le nom de *Cynips cerri gemmae*. Mais des recherches suivies m'ont montré que l'on se trouve ici en présence d'une espèce particulière, qui n'a rien de commun avec la guêpe des galles du cerri. Cependant l'hypothèse reconnue inexacte a eu cet avantage de conduire à un étude approfondie de la galle du circulans. Il ne me semble donc pas superflu de décrire brièvement cette dernière.

L'explication fausse que je donnais, en admettant des relations entre le circulans et le calicis, servira en même temps d'exemple des sources d'erreurs auxquelles on est exposé dans les expériences sur l'hétérogénèse.

J'avais très souvent examiné, dans les années précédentes, si les exemplaires du *Quercus cerris* portaient des galles, et jamais je n'en avais trouvé quelque trace. Comme cette essence n'est pas indigène dans les Pays-Bas et ne se rencontre qu'

assez rarement dans les plantations, ce fait se trouvait d'accord avec ce que je croyais pouvoir attendre, et je pensai pouvoir conclure à l'absence complète chez nous de la galle de *l'Andricus circulans*, galle réputée jusqu'ici tout à fait rare. Je fis alors la connaissance de la galle de *l'Andricus cerri* et je crus devoir la considérer comme l'unique galle indigène sur cet arbre. Mais quand je commençai mes expériences de culture avec le *Cynips calicis*, je trouvai, en mai, une galle dans chacun de mes filets de gaze, où j'avais enfermé en même temps une branche de *Q. cerris* et la guêpe que j'étudiais. Je me trouvais ainsi conduit à croire que la galle était le résultat de mon expérience; je la considérai au début comme nouvelle, et je l'appelai *Cynips cerri gemmae*. Je n'appris que plus tard qu'elle était identique à *l'Andricus circulans* Mayr.

Si les exemplaires de *Q. cerris* dont provenaient la plupart des rameaux employés pour mes cultures s'étaient trouvés dans mon voisinage, je me serais probablement déjà aperçu plus tôt que les galles du circulans y sont partout présentes, et non seulement sur les *Q. cerris* des stations du calicis ou dans mes filets de gaze. Mais j'avais dans le cours des premières années pris mes matériaux en des endroits éloignés, et je ne m'attendais nullement à avoir pris en même temps que les rameaux de *Q. cerris* une si étonnante quantité de bourgeons renfermant des jeunes galles de *l'Andricus circulans* [1]).

Quoique je connusse déjà complètement le développement de la galle du calicis sous l'influence de *l'Andricus cerri*, j'étais si complètement persuadé de la formation du circulans à la suite de la présence d'œufs du calicis, que je me crus obligé d'admettre un dimorphisme de la deuxième génération du *Cynips*

---

[1]) Les galles de *l'Andricus circulans* se trouvent aussi bien sur les *Quercus cerris* des plantations de Delft, que dans le Jardin botanique de l'Université de Leyde, mais, dans ces deux localités, exclusivement dans la couronne d'arbres de grande taille. A Rheden, au contraire, les galles sont portées par les branches basses et facilement accessibles; et c'était précisement d'ici que j'avais emporté la plus grande partie des branches ayant servi à mes recherches.

calicis; et je m'aperçus seulement de mon erreur en étudiant la ponte de la guêpe du circulans. Il fut établi tout d'abord qu'elle ne se laissait pas forcer à déposer ses œufs dans de jeunes glands de *Quercus pedunculata*; mais ce résultat négatif ne suffisait pas à me renseigner. Après bien des essais infructueux je trouvai enfin que l'*Andricus circulans* dépose ses œufs, au cours de la première moitié de mai, dans les jeunes bourgeons végétatifs axillaires du *Quercus cerris*, et que son cycle de développement tout entier est donc parcouru sur cet arbre seul. Comme vers la mi-mai les fleurs mâles pour l'année suivante ne sont pas encore ébauchées, l'idée que la guêpe du cerri pût être le produit des œufs du circulans était complètement exclue. Cette observation me mit sur la voie réelle. Tous les rameaux que j'avais employés dans mes expériences avaient déjà dû renfermer, dans beaucoup de bourgeons, les germes des galles du circulans. Cette guêpe devait donc être actuellement dans les Pays-Bas une espèce gallicole très généralement répandue sur les chênes de Bourgogne. Tout ceci me fut confirmé quand je me fis envoyer de nouveau de grosses branches des arbres déjà employés, de Leyde et de Zwolle, lesquels croissent à grande distance des stations du calicis, et sur lesquels je pus aussitôt faire ample récolte de galles du circulans. Ces dernières furent également trouvées plus tard aux sommets des grands arbres de *Q. cerris*, dans les plantations de Delft.

Voilà comment l'énigme de la trimorphie fut rayée de la liste de mes recherches, en se montrant n'être qu'une simple observation insuffisante; et il me semble presque incroyable à présent que j'aie pu même un seul moment établir quelque rapport entre le *Cynips calicis* et une guêpe si différente. La méthode comparative aurait dû dans ce cas me montrer aussitôt l'inexactitude de l'expérience, mais on court, en expérimentant, souvent le danger de donner à une expérience faite avec peine une force démonstrative plus grande qu'il ne lui revient en réalité, et en comparaison des résultats obtenus par la patiente observation directe des phénomènes naturels,

sans la moindre expérience. Le jugement personnel est donc faussé. Les nombreux travaux actuels qui s'occupent du „mécanisme du développement" donnent une foule d'autres exemples de cette circonstance, prouvant que les fondateurs enthousiastes de cette „science nouvelle" n'ont nullement remplacé les méthodes anciennes par de meilleures. Mais revenons à notre sujet.

La galle du circulans peut affecter deux formes différentes, suivant qu'elle prend naissance sur des bourgeons dormants (Pl. XVI, fig. 7 *α*, Pl. XVII, fig. 12) ou sur des bourgeons destinés à s'ouvrir (fig. 7 *β*, fig. 8). On observe dans le premier cas l'image typique de la galle du circulans d'après la description de Mayr. Dans le deuxième cas il se forme une galle semblable à celle représentée par Wachtl pour l'*Andricus cryptobius* [1]).

Si l'on dissèque un bourgeon couvert de galles de circulans au cours de la période de croissance, et qu'on étudie les parties constituantes du bourgeon que l'on observe à côté des galles, on s'aperçoit que des influences très énergiques ont été actives même en dehors de la sphère cécidiogène. Une seule galle n'en montre pas beaucoup de traces, il est vrai, mais si plusieurs galles sont développées dans le même bourgeon, l'axe et les écailles meurent entièrement au-dessus et au-dessous de l'insertion de la galle (Pl. XVI, fig. 8, *vvp*, *vbt* et *vbt'*). Cette désorganisation s'accomplit déja à une période très reculée du développement, et doit incontestablement être attribuée à une substance sécrétée par l'insecte ou par l'œuf, substance neutralisée et vaincue par l'agent cécidiogène produit par l'embryon. C'est donc un processus analogue à celui que j'ai décrit jadis chez le *Rhodites mayri*, quand il s'attaque aux feuilles de *Rosa rubiginosa* [2]). Le même processus s'observe aussi plus ou moins distinctement chez beaucoup d'autres galles de Cynipides.

---

[1]) *Abh. Bot. Ges.* zu Wien. Bd. 30, p. 538, 1880.

[2]) Beobachtungen über Cynipidengallen, p. 168, 1881. Je remplacerai ici la dénomination de *Rhodites orthospinae* par celle de *Rhodites mayri*

A l'état de maturité, la galle du circulans est un petit corps allongé en forme de cocon, jaune ou blanc grisâtre, à surface finement granuleuse, de 2 à 3 mm. de longueur et 1½ mm. d'épaisseur environ. On remarque d'ordinaire à la surface, du côté tourné vers la face interne du bourgeon, une ligne brune, représentant la partie latérale desséchée de la feuille, aux dépens de laquelle la galle a pris naissance. Le sommet organique de la galle est souvent aplati ou convexe, d'autres fois recourbé en crochet. J'ai pu de temps en temps retrouver le pédicule de l'œuf en contact avec ce sommet. Aussi longtemps que la croissance continue, la galle ressemble à celle du *Spathegaster verrucosa*; elle s'en rapproche aussi dans les grandes lignes par le développement, notamment par l'étendue exceptionnellement grande de la jeune feuille qui est intéressée dans la cécidiogénèse. Ce sont non seulement des centaines de cellules de parenchyme qui y prennent part, mais de plus de nombreux petits faisceaux fibro-vasculaires déjà différenciés en phloème et en xylème; et l'ensemble si hétérogène de ces tissus reçoit, sous l'influence des substances cécidiogènes, sécrétées par l'embryon, une impulsion génétique commune.

Pendant la vie embryonnaire de l'habitant, caractérisée par ce que l'absorption de nourriture a lieu par diffusion, la paroi de la galle est formée d'une tissu nourricier rempli d'albumine et d'huile, enveloppé d'une couche épaisse de parenchyme à fécule; celui-ci est entouré à son tour d'un tissu cortical protecteur à parois épaisses. Tel est le plan ordinaire des galles peu compliquées, telles que nous les offre la génération bisexuée des Cynipides.

Dans la deuxième phase de la vie, la larve ronge complètement le tissu nourricier ainsi que la couche à fécule. A l'époque de la métamorphose en nymphe et en insecte parfait, il ne reste donc que le tissu protecteur sous forme d'une coque gris verdâtre ou jaunâtre, mince comme le papier, et très fragile.

Les galles que j'avais récoltées à la campagne livrèrent passage à l'insecte au commencement de mai, en moyenne

vers le 8 mai, c'est à dire une quinzaine de jours avant l'*Andricus cerri.*

---

7. La guêpe Andricus circulans.

La galle décrite ci-dessus correspond très exactement à la forme désignée par M. Mayr sous le nom d'*Andricus circulans.* Ceci résulte des descriptions dont nous disposons, ainsi que de l'étude que j'entrepris des exemplaires secs récoltés en 1879 par le professeur Wachtl aux environs de Mariabrunn. Cette concordance presque complète s'applique également à la guêpe, qui présente toutefois une certaine différence dans l'époque de sa délivrance. Voici ce que dit M. Mayr à ce propos [1]): „Die im Februar gesammelten Gallen lieferten schon in den ersten Tagen von März eine Anzahl Männchen, während die Weibchen erst nach 8 bis 10 Tagen folgten. Jenen, die ich am 21 März gesammelt hatte, entschlüpften die Wespen in April und bei den am 15 April gesammelten zeigten sich schon viele durchlöchert, obschon aus den vollen sich noch in den nächsten Tagen Wespen entwickelten; im Mai erschien kein *Andricus* mehr sondern nur wenige *Ceroptres* und Pteromalinen." [2]).

Ces paroles montrent donc que la forme d'*Andricus circulans* qui à servi à la description précédente, a été une génération d'hiver bisexuée, sortie d'œufs pondus en automne, en été ou peut être déjà plus tôt.

Quoique mes guêpes (Pl. XVIII, figs. 3 et 4) sorties à l'air libre ne prennent leur vol qu'exclusivement dans la première

---

[1]) Eichengallen, 1e Hälfte, p. 31, 1870.

[2]) Je dois encore ajouter que je ne m'aperçus de la différence d'époque de mise en liberté des guêpes qu'en me reportant à la toute première description. En 1882 en effet, M. Mayr dit dans ses „Europäische Arten der gallenbewohnenden Cynipiden", p. 17, au sujet de *A. circulans*: „fliegt im April aus". M. Wachtl ne mentionne pas non plus de guêpes adultes en février. L'auteur dit en effet (*Abh. Zool. bot. Ges.*, Wien, 1880, p. 545): „Die Wespen fliegen nach Mayr im Monate April, nach eigener Beobachtung auch noch Anfang Mai aus."

moitié de mai, je crois cependant hors de doute que ma détermination comme *A. circulans* est exacte [1]).

Je dois avant tout faire observer que les descriptions données jusqu'ici de l'*Andricus circulans*, abstraction faite de l'époque de sortie, s'appliquent littéralement à mes matériaux sous tous les autres rapports; et malgré qu'il soit bien certain que chez les Cynipides il puisse y avoir en même temps ressemblance complète dans la structure du corps entre deux animaux, et certaines différences internes, capables de faire établir des espèces nouvelles, il faut d'autre part se rappeler que ces divergences sont précisément appréciables grâce aux différences de structure des galles. Si ces dernières sont identiques, on peut conclure qu'il y aura aussi identité spécifique entre les habitants. C'est ce qui semble être réalisé dans le cas actuel. On s'en convaincra, je crois, en comparant les figs. 11 et 12, qui représentent la galle du circulans telle qu'elle se développe sur des bourgeons dormants, à la fig. 39, Pl. IV, des „Eichengallen" de M. Mayr. Dans ma fig. 11, la branche de *Q. cerris* porte des châtons mâles, sur le point de s'ouvrir; mais les groupes de galles *α α* ressemblent très exactement à la représentation des mêmes galles fig. 12, sauf que dans le premier cas les guêpes n'en sont pas encore sorties, ce qui a eu lieu dans le deuxième.

Je ne me propose pas de m'étendre plus longuement sur les caractères extérieurs de la guêpe du circulans, et je renverrai à la description donnée par M. Mayr (l. c.), ainsi qu'à mes photographies figs. 3 et 4, Pl. XVIII, qui représentent un mâle et une femelle. Je dois cependant m'arrêter un instant à la particularité interne très caractéristique dont il a

---

[1]) A ces lignes de l'édition allemande du présent travail, je puis ajouter aujourd'hui, 2 février 1897, que j'ai en ce moment dans mes cultures de laboratoire nombre de belles galles du circulans, tout à fait développées et sur le point d'éclore.

Post-scriptum du 20 février: Plusieurs mâles et femelles sont sorties dans ces derniers jours.

été incidemment question à propos des œufs de l'*Andricus burgundus*. Il s'agit de la forme toute particulière de l'œuf du circulans (fig. 6, Pl. XVI), qui s'écarte de celle de tous les œufs de Cynipides connus jusqu'à présent. On comparera à ce propos mes figs. 3 et 4, Pl. XVI, qui représentent respectivement la tarière et les œufs des *Cynips calicis* et *Andricus cerri*, à la fig. 5, où l'on voit les parties correspondantes de *l'Andricus circulans*. On observe que le pédicule de l'œuf, qui, chez les *C. calicis* et *A. cerri*, est inséré au pôle, de même que chez les autres Cynipides, est inséré, il est vrai, au même endroit chez l'*A. circulans*, mais fait avec l'axe longitudinal un angle presque droit. Comme le corps de l'œuf ressemble à un pied humain, l'œuf entier fait l'impression d'un membre postérieur avec une jambe mince. Quand on le considère d'en bas, dans le sens du pédicide, l'œuf ressemble encore d'une manière frappante à la plante du pied, à cause du rétrécissement dans la région médiane.

L'amabilité de M. le professeur Wachtl à Vienne m'a fourni l'occasion d'étudier non seulement la galle du circulans, mais de plus un mâle et une femelle remplie d'œufs de la guêpe de cette galle, pris aux environs de Mariabrunn. J'ai pu constater de la sorte qu'il y a identité parfaite entre ces insectes et les miens, également au point de vue de la forme des œufs. Les insectes étaient peut-être un peu moins vigoureux et de couleur plus claire que les insectes hollandais, mais il faut cependant, comme je l'ai déjà dit, se rappeler que la couleur des Cynipides conservés à sec pâlit quelque peu.

J'insisterai encore ici sur le fait que l'examen attentif de l'*Andricus burgundus* confirme de plus en plus mon opinion, que cette guêpe est bien plus étroitement alliée à *l'A. circulans* qu'à *l'A. cerri*.

Je dois finalement m'occuper de la question de savoir si chez *l'Andricus circulans* on observe l'hétérogénèse.

On a vu que je n'ai réussi qu'au printemps de 1896 à observer la ponte chez la guêpe du circulans. Comme celle-ci

s'opère déjà au commencement de mai, dans les bourgeons végétatifs encore très petits, situés à l'aisselle des jeunes feuilles du *Q. cerris*, le temps nécessaire au développement d'une deuxième génération ne fait assurément pas défaut. D'autre part, les Cynipides qui ne donnent naissanee qu'à une génération unique, telles que les *Aulax* et *Rhodites*, ne se développent pas au printemps, mais en plein été, hivernent dans leurs galles et ne pondent aussi qu'en été. Il y a donc ici quelque chance de découvrir une galle nouvelle, que l'on trouvera probablement sous forme d'un très petit corps caché dans le bourgeon ou dans l'axe de celui-ci, d'où sortira peut-être en septembre ou en octobre la guêpe parthénogénique, probablement de très petite taille.

Post-scriptum de février 1897.

Depuis l'époque où les lignes précédentes ont été rédigées, j'ai eu l'occasion de poursuivre le développement des bourgeons de *Quercus cerris* avec les œufs de *l'Andricus circulans*, dont j'ai observé la ponte en mai 1896 (voir p. 419). Mes observations ont été faites d'abord à l'air libre. Grâce à la localité exceptionnellement favorable de Rheden [1]), les branches marquées de fils de soie sont restées intactes tout l'été ; et j'ai pu me convaincre, au cours de l'automne de 1896, qu'elles n'ont nullement donné naissance à une galle nouvelle. J'ai coupé fin décembre les branches portant les bourgeons en observation, et je les ai placées dans de l'eau, dans une chambre chauffée. Chaque semaine, j'ai enlevé à la base des branches un petit fragment pour rafraîchir la surface et assurer l'entrée de l'eau. Actuellement, au début de février 1897, je vois se développer en grande quantité la galle de *l'Andricus circulans* lui-même, lequel se reproduit donc par génération directe, sans l'intervention d'une forme parthénogénique.

---

[1]) Cette localité se trouve sur le domaine particulier de Rhederoord, à quelques pas de la station de chemin de fer de Steeg, et cependant dans la plus parfaite solitude de la forêt.

Le plus remarquable dans ce résultat, c'est le fait que l'œuf déposé en mai reste inactif certainement tout l'été et peut-être même aussi pendant le commencement de l'automne. C'est la plus longue durée de vie latente observée jusqu'ici chez des œufs de Cynipides; car chez le *Neuroterus ostreus*, qui à ce point de vue occupe le deuxième rang, c'est en mai que la génération bisexuée, le *Neuroterus furunculus*, dépose ses œufs dans les nervures des feuilles du *Quercus pedunculata*, tandis que la galle de l'ostreus fait son apparition en septembre.

Si l'on considère le degré de développement imparfait où se trouvent les bourgeons du *Q. cerris* en mai, lors de la ponte des œufs du circulans, il n'est pas surprenant d'observer, dans le voisinage direct des galles mûres, les lésions si étendues et si profondes dont j'ai parlé plus haut et que j'ai reproduites dans mes figures.

Nous reconnaissons dans l'*Andricus circulans* le premier exemple d'une Cynipide de chêne à génération bisexuée et directe; et il est probable que plusieurs autres Cynipides du *Q. cerris* se trouveront obéir à la même règle. Je crois que les entomologistes futurs feront de notre insecte et de ses congénères, en se basant entre autres sur la forme particulière des œufs, un nouveau genre qui sera rapproché des *Aulax* et des *Rhodites*.

Après cette digression, je reviens à notre guêpe de l'*Andricus cerri*, dont les talents comme productrice des galles du *Cynips calicis* doivent d'abord nous occuper.

---

8. Ponte chez la guêpe de l'Andricus cerri.

La ponte des œufs chez cet insecte, ainsi que le développement de la galle du calicis dont je vais m'occuper maintenant, constituent en quelque sorte l'objet principal de mes recherches. J'ai eu beaucoup de bonne chance dans les observations que je vais décrire, et quelque incroyable que cela puisse paraître, il est de fait que je pus m'emparer de centaines de femelles

du cerri en train de pondre; mais quiconque a visité la station à Rheden ne s'étonnera pas qu'en un endroit si bien protégé les observations à l'air libre aient pu réussir. Quand on connaît la vivacité de nos petites guêpes, on s'explique de plus qu'en captivité la copulation et la ponte puissent s'observer sans difficulté aucune. Il est du reste bien plus facile d'expérimenter sur les Cynipides bisexuées, malgré leur si petite taille, que sur les animaux à parthénogénèse. Les premières s'y prennent rapidement et profitent à l'instant d'une occasion favorable; c'est comme si elles sentaient combien leur vie est courte, et combien il est donc indispensable de ne pas tarder [1]). C'est en revanche une toute autre affaire de contenter les Cynipides vierges, qui sont très difficiles. On a beau offrir à un *Cynips calicis* les plus beaux boutons de chêne, il lui faut des heures pour se décider à se mettre à l'ouvrage, et elle court continuellement deçà delà, cherchant mieux. Au moment où j'écris ces lignes (25 mai 1896), trois petites mères de la guêpe de l'*Andricus cerri* sont posées près de moi sur la table, tranquillement occupées à enfoncer leur tarière dans deux jeunes glands. Les insectes, sortis il y a quelques heures de leurs galles, s'accouplèrent, allèrent reconnaître les environs, et ne tardèrent pas à rencontrer sous la cloche de verre les glands (récoltés près de la Haye) qui leur convenaient. Alors commence un travail difficile, car c'est une tout autre affaire pour un animal si délicat de percer de part en part la cupule relativement épaisse du jeune gland, (fig. 2, Pl. XVI, figs. 5 et 6, Pl. XVII), que pour la guêpe du calicis, avec sa puissante tarière, de percer superficiellement un bourgeon de *Q.*

---

[1]) L'instinct de la ponte est extraordinairement développé chez l'*Andricus cerri*. Des guêpes volant dans ma chambre trouvent des jeunes fruits de chêne répandus sur la table et les percent aussitôt de leur tarière. Seuls de petits glands complètement fanés sont dédaignés. Cette propriété de profiter à l'instant de l'occasion est évidemment utile, car elle épargne aux animaux des recherches vaines dans les forêts, où la découverte des fleurs de chêne doit être difficile.

cerris [1]). On a peine à croire que ces insectes si vifs, quoique si petits descendent réellement de leurs mères. Quand je les jetai dans l'alcool fort, ils n'eurent plus avant de mourir le temps de retirer leur tarière de la cupule; et je les conserve comme derniers documents d'une étude longue et nullement aisée [2]).

Mes observations et expériences à l'air libre ont été surtout couronnées de succès en mai 1894. Il y eut bien des jours de la première moitié de mai, pendant laquelle le temps fut exceptionnellement beau, où je trouvai pour ainsi dire sur chaque jeune gland de mes arbres en expérience, l'*Andricus cerri.* Cela eut lieu surtout le 13 et le 15 de ce mois. Souvent il y avait deux et trois, et même jusque cinq guêpes posées sur une même cupule. Le temps a changé vers le 16 mai, et est resté très humide et froid durant tout l'été; cependant il s'est formé un nombre énorme de galles du calicis. De telle sorte que l'on peut considérer cette guêpe avec sa descendance comme bien adaptée au climat des Pays-Bas.

J'ai, dans le cours de la même année, marqué au moyen de fils de soie un grand nombre de petits glands sur lesquels je trouvai la guêpe du cerri en train de pondre, comme aussi les rameaux qui les portaient [3]). Je trouvai plus tard des

---

1) Il y a encore diverses autres guêpes gallicoles chez lesquelles la tarière n'est pas en rapport avec le but à atteindre. C'est ainsi que la guêpe du kollari ne cherche que des bourgeons de chêne très petits, tandis que les dimensions des tarières permettent de perforer les bourgeons les plus grands. Cependant on observe d'ordinaire sous ce rapport une adaptation extrêmement prononcée, permettant certaines conclusions quant à la biologie, si cette dernière est inconnue.

2) Les rameaux de chêne conservés à une lumière modérée ainsi que les pédoncules des jeunes glands et les glands eux-mêmes sont dans cette saison tellement bondés d'asparagine que si l'on projette les objets dans l'alcool on voit cette substance sortir de tous les pores corticaux sous forme d'une nuée cristalline blanche.

3) Pendant la croissance et grâce à celle-ci, l'aspect extérieur des rameaux change jusqu'à les rendre méconnaissables.

galles du calicis sur la plupart des glands marqués. En 1895, la culture de la galle du calicis réussit sur un des chênes de mon jardin à Delft; et l'intérêt d'une observation pareille résultera de mes photographies 1 à 10 Pl. XVII, qui représentent les phases de développement successives de notre galle.

Lors de la ponte, la cupule du gland est perforée de part en part et l'œuf est déposé dans la fente entre la cupule et le gland (*Ek* fig. 10); la longueur de la tarière (*Lr* fig. 4) et du pédicule de l'œuf (*Es*) est, comme on pouvait s'y attendre, en rapport avec l'épaisseur de la paroi de la cupule au mois de mai. L'appareil entier est d'ailleurs très délicatement bâti, et la blessure de la cupule est si fine qu'on n'en distingue plus trace dans la suite. Comme dans d'autres cas, je pus aisément observer ici, sur des œufs artificiellement enlevés du corps, le passage du contenu vitellin dans le pédicule, quand on comprime le corps de l'œuf, et vice-versa, quand on cesse de comprimer [1]).

Quant à la tarière de la guêpe du cerri (*Lr* fig. 4), remarquons encore que la gouttière est complètement lisse, tandis qu'on y trouve chez le calicis une demi encoche et trois entières. Le sommet est complètement droit, et non recourbé comme chez le calicis. Les plaques carrée (*Qp*), oblongue (*Op*), et angulaire (*Wp*) sont chez le cerri la miniature de ce qu'elles sont chez le calicis.

J'ai tâché avec succès de retrouver l'œuf qui vient d'être pondu. Ceci ne pouvait réussir que sur des coupes transversales, car surtout le revêtement pileux de la cupule (non représenté fig. 10), oppose de grandes difficultés à la confection de coupes longitudinales. La position de l'œuf fut dessinée au

---

[1]) Quelques embryologistes pensent que l'œuf animal possède la polarité. Ceci peut être vrai dans quelques cas déterminés; mais on a peine à croire qu'il en serait ainsi chez les Cynipides, quand on a vu, comme il est si facile de l'observer ici, le contenu *liquide* de l'œuf passer du corps dans le pédicule et en sens inverse.

moyen du prisme et représentée dans l'esquisse d'une coupe longitudinale, faite au même stade du développement. La fig. 10 donne donc une image très exacte de l'état naturel des choses, sans toutefois représenter les poils cupulaires ni la compression de l'œuf, résultant de ce qu'il est enfoncé dans l'interstice, ni enfin l'accumulation du contenu de l'œuf dans le pédicule, correspondant à cette compression.

Il est remarquable que le corps de l'œuf (*E k* fig. 4) de la toute petite guêpe *Andricus cerri*, sans son pédicule, est de même taille (peut être même un peu plus grand), que celui (*E k* fig. 3) de sa gigantesque mère L'un et l'autre ont une épaisseur d'environ 0,1 mm. et une longueur de 0,2 mm. Les pédicules au contraire atteignent chez la première guêpe jusque 0,3, mm, chez la dernière jusque 1,5 mm. Ils sont légèrement dépassés en longueur par les tarières correspondantes.

Le volume de l'œuf fait qu'une guêpe de cerri ne renferme que 30 œufs environ, tandis que le *Cynips calicis*, qui produit un descendant si minuscule, en renferme 700 à 800 de la même grandeur. Il est clair que la masse principale de ces œufs doit se composer de nourriture destinée aux embryons; et ce n'est donc assurément pas un fait inattendu que les embryons des deux générations sont à peu près identiques, et ont des besoins égaux, tout au moins pour ce qui concerne la nutrition, aussi longtemps que celle-ci dépend des matériaux de réserve de l'œuf.

---

9. Développement de la galle du Cynips calicis

L'œuf de l'*A. cerri* est déposé par la guêpe, comme nous l'avons vu, exactement au fond de l'interstice annulaire existant entre la cupule et le gland (*E k* fig. 10). Le groupe cellulaire influencé par l'œuf appartient d'ordinaire à la limite entre ces deux organes, de telle sorte que la plupart des galles mûres sont fixées, à côté du gland, sur le fond de la cupule (Pl.

XVIII, fig. 10). Quelques galles cependant, comme nous l'avons déjà dit plus haut, sont portées par le gland lui-même, (Pl. XVII fig. 8) et montrent que l'œuf du cerri est parfois déposé un peu trop haut. Et comme on sait que toute la zone annulaire de la paroi du gland, comprise dans la cupule, est susceptible d'accroissement, la cécidiogénèse n'est pas empêchée, il est vrai, par la position élevée de la galle, mais les galles restent petites, et d'autant plus petites qu'elles sont adhérentes à une portion plus élevée de cette zone. Toutes les jeunes galles ainsi insérées finissant par être complètement soulevées hors de la cupule par le gland en voie de croissance, il s'ensuit que l'on peut trouver toute une série de galles mûres, insérées sur des glands, dont les plus petites ne renferment pas de larve et sont de la grosseur d'une tête d'épingle, tandis que les plus grosses sont normalement développées. Comme la zone la plus jeune (*p* fig. 10, Pl XVI) de la cupule du gland correspond précisément à son rebord supérieur, où jamais ne sont déposés des œufs de cerri, on comprend que l'on ne trouve jamais les galles du calicis reliées à la partie supérieure de la cupule [1]).

Quoiqu'il ne soit pas possible, il est vrai, de donner nne évaluation exacte du nombre des cellules, qui subissent l'influence de l'œuf du cerri, il y a cependant moyen de fixer à peu près un nombre minimum. On se servira à cet effet du fait que les faisceaux fibro-vasculaires si ténus, qui circulent dans la paroi du gland, sont intéressés dans tous les cas dans la production de la galle, même quand les œufs sont déposés, vers la fin de la période de liberté de la guêpe du cerri, (période qui dure une quinzaine de jours), sur la base du gland. D'où il suit que le nombre des cellules qui séparent les faisceaux de l'œuf est très variable, parce qu'il s'agit ici d'un

---

[1]) Les galles des *Cynips caput medusae* et *C. superfetationis* se développent au contraire aux dépens du rebord supérieur méristématique de la cupule (*p* fig. 10).

tissu méristématique, en état de division cellulaire très active. Je trouvai, à l'occasion de divers dénombrements, qu'il peut y avoir de cinq à dix cellules entre l'œuf et le faisceau le plus voisin. Or si l'on se figure la zone d'influence de l'œuf comme une demi-sphère de cinq cellules de rayon, on voit que 250 cellules environ, placées en dehors des vaisceaux fibro-vasculaires, doivent collaborer à la production du méristème de la galle. Si la longueur du rayon est de 10 cellules, il y a environ 2000 cellules qui servent à la cécidiogénèse. Mais le plus remarquable, c'est que les éléments déjà différenciés des faisceaux eux-mêmes, situés en dessous de ces cellules, sont encore intéressés dans l'hypotrophie, et les nombres ici cités sont donc à coup sûr bien plus petits que les nombres réels.

Les phénomènes morphologiques, qui s'accomplissent au début de la cécidiogénèse, correspondent dans les grandes lignes aux phénomènes d'enveloppement de l'embryon des Cynipides, que j'ai décrit en détail à une autre occasion pour plusieurs galles. Mais dans le cas actuel le développement s'accomplit d'une manière tellement cachée, et il est si extrêmement difficile de se procurer des matériaux propres aux recherches, que je me suis arrêté dans mon étude, quand j'eus obtenu des préparations assez décisives pour donner une idée exacte des phénomènes qui provoquent la position de l'embryon au sein du méristème de la galle. On trouve dans la fig. 11 une image simplifiée d'une telle préparation. Le pédicule de l'œuf me semblait être visible dans l'épaisseur de la paroi de la cupule; et je pus tout au moins retrouver la coquille exactement au-dessus de l'embryon, qui venait d'être enveloppé (cet embryon est représenté dans la figure par *Lk*).

Les phases ultérieures du développement doivent être sans doute les mêmes que chez la galle du *Cynips kollari*. En effet, à un état plus avancé du développement, représenté par la fig. 12, les mêmes tissus si extrêmement caractéristiques que l'on peut observer chez cette galle se laissent également démontrer ici,

et dans le même ordre. Il est donc très probable que la voie suivie, partant du même point, et conduisant au même but, sera dans les deux cas la même. Je dois cependant faire observer que la cupule de la galle, qui apparaît déjà d'une manière très précoce, et comme une excroissance latérale, à la base de la jeune galle (*gc* fig 12, Pl. XVI), en affectant la forme d'une deuxième circonvallation, est une production nouvelle, qui fait défaut, morphologiquement parlant, chez le kollari, (ou du moins n'est visible dans quelques galles mûres de cette espèce qu'à l'état rudimentaire, et est représentée par la „couronne"). Il faut donc, pour établir une comparaison exacte entre les deux galles, commencer par ne pas tenir compte de la cupule de la galle du calicis. Mais dès lors la concordance est très complète, depuis le début jusqu'à la fin du stade embryonnaire de la vie larvaire [1]). En effet, la succession des tissus est durant cette période, de l'intérieur vers l'extérieur: tissu nourricier oléifère et albuminifère (*n g* fig. 13, pl. XVI), tissu à oxalate de calcium (*k r*), parenchyme à fécule (*p s* + *s g*), tissu cortical à parois épaisses ou minces (*g r*) et épiderme (*e p*). Les trois premiers tissus sont caractéristiques, à ce que je crois, non seulement pour les deux galles citées seules, mais de plus pour toutes les galles quercicoles hautement différenciées de ce groupe [2]). Les phénomènes de croissance, succédant au stade embryonnaire sont dûs chez la galle du kollari à l'activité considérable de la „zone cambiale", qui fait défaut chez la galle du calicis; en effet, l'équivalent physiologique de l'écorce épaisse du kollari doit être cherché dans la cupule du calicis. La formation de la couche de cellules lignifiées, qui composent la paroi définitive de la galle interne chez le calicis, se fait

[1]) Ce stade est caractérisé par ce que la nutrition ne se fait que par diffusion. Dans le stade immédiatement suivant les tissus sont rongés et dévorés par la larve.

[2]) Comme par exemple les *Cynips hungarica*, *argentea*, *galeata*, *caput medusae*, *tinctoria*, etc.

immédiatement aux dépens de l'écorce (*gr*) de la galle. Or cette écorce commence, chez le kollari, par donner la zone cambiale, et celle-ci donne alors, vers l'intérieur, naissance au tissu de cellules ligneuses de la chambre larvaire, vers l'extérieur à l'épaisse écorce à tannin. On comprend que chez le calicis, ce soit la cupule de la galle qui contienne le tannin. Cette différence d'origine des tissus tannifères constitue peut-être la distinction principale entre les deux galles.

Au point de vue anatomique, le revêtement de la surface libre de la cupule, qui est couverte de poils glandulaires secrétant du mucilage (*ep* = *cl* fig. 13), est remarquable. Il en a déja été question au § 1. Les poils, qui sont formés de quatre cellules cylindriques, superposées, se trouvent très près les uns des autres, de manière à former une surface luisante, qui ne donne nullement l'impression d'un revêtement pileux. La sécrétion de mucilage se fait entre la paroi cellulaire et la cuticule de la cellule terminale. La cuticule est distendue et finalement se déchire. La sécrétion mucilagineuse est si abondante, que la galle, pendant sa période entière de croissance, a un aspect humide, et que même des gouttelettes s'en détachent. Si l'on sèche de jeunes galles, on aperçoit le mucilage, entre les inégalités de la cupule de la galle, sous forme de petits fragments et bâtonnets d'un blanc jaunâtre, qui ne se gonflent pas quand on les humecte, et se comportent donc comme de la cellulose bien plus que comme de la gomme végétale. Nous avons déjà dit au § 1 que le mucilage sert à écarter les parasites et les commensaux [1]).

---

[1]) La sécrétion de mucilage, comme moyen de défense contre les insectes nuisibles, s'observe fréquemment chez les galles de Cynipides. D'autres exemples frappants nous sont offerts par les galles des hartigii, serotina et glutinosa. Chez le sieboldii, on dit que la surface, d'un rouge carmin, secrète du nectar, et que les fourmis les recouvrent d'une enveloppe cylindrique de terre, dont elles écartent les insectes ennemis. En Hollande, la surface de la galle du sieboldii est, il est vrai, rouge foncé, mais complètement sèche. Je n'ai pu découvrir de construction de fourmis.

Comme je ne crois pas que les phénomènes de développement externe de notre galle aient jamais été figurés, je donne Pl. XVII quelques photographies d'après des matériaux secs, représentant les stades successifs de croissance en juillet, août et septembre. Elles ne réclament pas de plus ample explication.

Au point de vue physiologique, l'histoire du développement de la galle du calicis, comme celle de toutes les galles de haute différenciation, conduit à des considérations d'une grande importance, qui intéressent, non seulement la théorie du développement ontogénique, ce qui a déjà été mis en lumière plus haut, mais de plus la doctrine de la variabilité.

Un mot d'abord sur la signification des galles pour l'idée que l'on doit se faire des phénomènes ontogéniques.

Les galles en général, et celles des Cynipides en particulier, sont soumises à la règle suivante: Plus la différenciation définitive de la galle est élevée, d'autant plus précoce est la période de développement à laquelle les cellules initiales des tissus végétaux sont influencées par les sécrétions animales. Il n'y a cependant pas de galle de Cynipide, qui prenne naissance aux dépens d'une cellule méristématique unique. C'est toujours un groupe cellulaire de l'hôte qui est transformé en galle. Nous avons vu plus haut que ce groupe peut renfermer, chez la galle du calicis, p. ex., de 250 à 2000 cellules. Pour rencontrer des galles qui prennent naissance aux dépens d'une cellule unique, il faut descendre jusqu'aux formations d'ordre inférieur, telles p. ex. que les érinées produites par les *Phytoptus*. Or l'origine pluricellulaire de toutes les galles élevées me paraît être un fait de grande importance, et de signification décisive pour l'explication physiologique de tous les processus ontogéniques, par conséquent aussi pour la formation des organes normaux. On ignore, il est vrai, la nature des forces déterminantes qui règlent l'ontogénie. On ne saurait davantage dire avec certitude qu'elles sont de même ordre que les forces actives dans la cécidiogénèse, et l'on ne peut affirmer en outre que ces forces sont identiques

dans le développement normal de diverses espèces ou divers groupes de formes alliées. Cependant il serait peu scientifique de ne pas conclure provisoirement à l'analogie, jusqu'à ce que l'on ait découvert des faits qui soient en désaccord avec cette hypothèse. Il semble actuellement très improbable que des faits pareils existent. Bien au contraire, tout, dans l'état présent de nos connaissances de la cellule et du développement, indique que les mêmes lois se font valoir partout où s'opèrent des processus ontogéniques. Cela est vrai aussi bien du développement normal des animaux que de la formation des organes chez les plantes, et de la naissance des galles. Il est évident qu'entre ces divers phénomènes il y a la concordance la plus absolue, et que les mêmes facteurs sont en action dans les cellules d'un méristème animal ou végétal, donnant lieu d'une part à un organe normal, de l'autre à une galle. Ceci admis, on se trouve amené à conclure que dans la formation d'un organe dans un méristème, c'est-à-dire dans l'ontogénie en général, quand des groupes cellulaires de plus ou moins d'étendue concourent à la formation d'un tissu homogène, un faisceau fibro-vasculaire, une glande, etc., des substances liquides, circulant dans le tissu tout entier, déterminent tout aussi bien la forme acquise dans ces cas que dans le cas indubitable des jeunes galles. Mais n'avons nous pas ainsi appelé l'attention sur un facteur demeuré jusqu'ici hors de considération dans les théories récentes du développement? Et si l'on n'en a pas tenu compte, n'est-ce pas parce que l'on croit être certain que les caractères acquis ne sont pas héréditaires et que par suite l'hypothèse de l'existence de matières formatrices circulant dans les tissus est insoutenable?

Il résulte avec certitude, à mon avis, de l'observation précédente, que, malgré la ténacité avec laquelle les caractères des organismes restent adhérents au corps cellulaire, il y a cependant des substances en circulation, qui prennent part au développement de la forme définitive et des caractères physiologiques. Elles y prennent une part aussi active que les unités

vitales, admises aujourd'hui par des savants des plus distingués, unités qui constituent au moins en partie le protoplasme cellulaire.

Je dois cependant insister ici une seconde fois sur le fait que le transport des substances qui, dans la cécidiogénèse, déterminent la forme, n'est établi avec certitude que pour les tissus méristématiques en voie d'accroissement. La cécidiogénèse ne fournit en faveur de l'hypothèse d'une pareille circulation dans l'intérieur d'organes mûrs pas plus de preuves que l'ontogénèse normale.

Ce n'est pas d'ailleurs pour l'ontogénèse seule que la cécidiogénèse a une haute signification, mais de plus pour la manière dont il faut juger les phénomènes physiologiques de la variation, c'est-à-dire la théorie du développement phylogénique. On ne peut nier en effet que les tissus végétaux qui se transforment en galle aient varié. Nous savons, depuis que Darwin a publié sa Pangénèse, que l'on peut se représenter la variabilité comme quantitative ou qualitative. Et si l'on s'appuie sur la théorie des unités vitales, cette proposition revient à admetre la multiplication anormale d'une seule espèce d'unités, déjà présentes dans la cellule, ou la néoformation d'unités non encore existantes. Darwin lui-même croyait que, dans la cécidiogénèse, il faut songer à la variabilité qualitative; et je crois aussi à l'heure qu'il est que cette opinion mérite la préférence. Elle est certainement d'accord avec l'observation directe, et, ce qui lui donne une plus grande valeur encore, elles est en réalité complètement indépendante de l'hypothèse des unités vitales. Au contraire, la cécidiogénèse, envisagée comme variabilité quantitative, c'est à dire comme multiplication d'unités vitales déterminées, déjà existantes, suppose démontrée l'existence de ces dernières, et se fonde donc sur une double hypothèse.

J'ai, il est vrai, démontré jadis [1]) que les propriétés des galles qu'il faut considérer comme réellement neuves, — c. à. d. comme

[1]) *Botan. Zeit.* Bd. 46, p. 10, 1888.

ne résidant pas déjà directement dans la plante-mère, — ne possèdent qu'une très faible constance, et disparaissent très rapidement quand les tissus de la galle se développent au-delà de la limite normale. Je suis actuellement persuadé que je n'ai pas enlevé par les expériences décrites dans mon travail antérieur, son fondement à l'opinion qui envisage la cécidiogénèse comme un phénomène de „variation qualitative". Car la variabilité, chez les plantes comme chez les animaux, s'observe à tous les degrés, depuis les fluctuations à peine perceptibles des propriétés dans la croissance individuelle jusqu'à la permanence très complète dans la transmission héréditaire sexuelle. Je crois donc avoir simplement montré, dans le travail en question, que la variabilité qui fait naître les tissus des galles aux dépens des cellules végétales, possède ce degré inférieur de transmissibilité que l'on peut également observer dans des cas très nombreux de variabilité normale [1]). D'ailleurs, les diverses formes et gradations de la variabilité sont bien mieux connues à présent qu'en 1888.

Mais si l'on se trouve fondé à considérer les galles comme des produits de la variation, qu'apprennent-elles au point de vue de la théorie physiologique de la variabilité? La réponse est qu'elles apprennent que la variabilité peut être un phénomène multicellulaire. Je suis absolument convaincu que la variabilité est ordinairement monocellulaire, — qu'elle réside dans le domaine d'une seule cellule germinative, d'une seule cellule de méristème primordial, d'une seule cellule-mère primitive, donnant naissance à la variation d'un bourgeon.

---

[1]) De bons exemples de pareilles variations excessivement instables nous sont fournis par beaucoup de fasciations, surtout celles du frêne, du saule, de l'érable et de l'aune. On peut sans peine découvrir une série de formes, en partie si peu constantes, qu'elles disparaissent déjà plus ou moins vite au cours de l'accroissement en longueur du rameau, pour une autre partie assez constantes pour persister après la greffe, auquel cas elles peuvent être cultivées comme variétés de pépinière; une dernière partie enfin est sexuellement constante, ce qui en permet la propagation par semis.

Je soutiens seulement qu'il ne doit pas toujours en être ainsi, et que, la cécidiogénèse le montre, une théorie exacte de la variabilité ne peut tenir uniquement compte de cette circonstance, mais doit également reconnaître la possibilité de la variabilité multicellulaire, et régler là-dessus ses tentatives d'explication.

Quelle que soit d'ailleurs l'opinion que l'on ait au sujet des causes efficientes de la variabilité en général, la cécidiogénèse nous apprend que la „variabilité des tissus", c'est-à-dire la variabilité multicellulaire doit être très probablement rapportée à des substances liquides, qui circulent sur de faibles distances dans les méristèmes. L'analogie nous force à admettre que la „variabilité cellulaire", tout au moins dans sa forme fluctuante, et à peine transmissible, dont il a été question plus haut, peut être également le résultat de substances liquides, qui traversent le protoplasme cellulaire sans quitter la cellule. Les nouveaux caractères mieux fixés supposent que ces substances liquides sont saisies par des unités vitales déterminées, c'est-à-dire qu'ils supposent précisément l'existence de nouvelles unités vitales. Ceci crée en même temps une hypothèse au sujet de la permanence si différente des propriétés. Il est à peine nécessaire de faire ressortir que l'opinion ici défendue est entièrement différente de l'idée d'une circulation, dans le corps adulte, de substances déterminant la forme. L'existence de pareilles substances, réclamée par l'explication de l'hérédité des caractères acquis, a été, à ma conviction, suffisamment réfutée par M. Weissmann.

Toutes ces considérations sur l'ontogénie et la phylogénie, auxquelles les recherches sur la cécidiogénèse nous forcent continuellement, me semblent encore d'une grande valeur en ce qu'elles montrent avec une clarté surprenante l'existence d'une profonde analogie entre la différenciation résultant de l'ontogénèse et la différenciation résultant de la variabilité.

Il me semble d'ailleurs que les nombreux écrits des derniers temps relatifs à la théorie du développement ont tous en

général le même côté faible, de démontrer de la part de leurs auteurs si peu de familiarité avec le phénomène, cependant si important pour le présent sujet, de la cécidiogénèse. Je crois que la cause de ce fait est de nature historique, et créée par l'état présent des manuels. Beaucoup d'auteurs d'aujourd'hui considèrent, sur la foi des opinions de jadis, propagées par ces livres dont notre jeunesse est imbue, les galles ou comme de simples „productions pathologiques", dont le développement obéit à d'autres lois que celui des organes normaux, ou comme des „productions irritatives", résultant des même causes que p. ex. les phénomènes de courbure par croissance présentés par certains organes sensibles. On conçoit que des idées si peu claires n'engagent pas à une étude plus approfondie. Mais du moment que l'on s'occupe plus en détail et sans idées préconçues, du développement des galles, on se sent amené à abandonner toutes ces opinions, et à prendre les galles pour ce qu'elles sont: des productions, qui font voir sous un nouveau jour les lois de l'organogénie normale et de la variabilité.

Explication des Figures.

Pl. XVI.

Fig. 1 (4) *Cynips calicis* au moment de la ponte (20 mars 1894), sur un bourgeon floral de *Quercus cerris.* D'après une photographie. Revêtement pileux dessiné seulement en partie.

Fig. 2 (8) *Andricus cerri* au moment de la ponte (15 mai 1894), sur un jeune gland de *Quercus pedunculata.* D'après la photographie d'une pièce conservée dans l'alcool. Revêtement pileux partiellement représenté.

Fig. 3 (18). Tarière et œufs du *Cynips calicis.*

Fig. 4 (18). » » » de l'*Andricus circulans.*

Fig. 5 (18). » » » de l'*Andricus cerri.*
Qp plaque carrée, *Op* plaque oblongue, *Wp* plaque angulaire, *Lv* tarière, *Ek* corps de l'œuf, *Es* pédicule de l'œuf.

Fig. 6 (72). Œuf de l'*Andricus circulans* fortement grossi.

Fig. 7 (4). Rameau de *Quercus cerris* portant des galles du cerri γ, des galles du circulans α, issues de boutons dormants, et des galles du circulans β, issues de boutons destinés à s'ouvrir.

Fig. 8 (9). Galles du circulans d'un bouton destiné à s'ouvrir, dont les écailles etc. ont été enlevées. Les galles sont développées à l'endroit des bases des feuilles, et sont insérées au-dessous du sommet, décomposé, de l'axe du bourgeon (*v v p*); en *v b t* et *v b t'* des feuilles mortes.

Fig. 9 (8). Deux galles de cerri sur une fleur mâle de *Quercus cerris.* Chacune des galles montrait nettement une moitié d'anthère desséchée (*a n t'*). L'axe floral est figuré par *a e s*, la bractée par *s b t*, les trois étamines visibles, non métamorphosées en galles, par *a n t.*

Fig. 10 (18). Coupe longitudinale de la fig. 2 pour montrer la position de l'œuf du cerri *E k E s*, entre la cupule *e c* et le gland *e*; *q* est le périanthe desséché, *n* le stigmate, *p* l'anneau de méristème de la cupule; *L k* embryon.

Fig. 11 (30). Début de l'enveloppement de l'œuf du cerri (= embryon du calicis) par le méristème de la galle *g p*; *Es* pédicule de l'œuf enfoncé dans la cupule *e c*; *e* gland; *p* anneau de méristème du bord de la cupule.

Fig. 12 (5). Coupe longitudinale de deux jeunes galles du calicis dans une cupule de chêne *e c*. Au milieu le jeune gland *e*; *l k* chambre larvaire; *g c* cupule de la galle; *q* périanthe. Dessiné le 20 juillet 1894.

Fig. 13 (7). Jeune galle de la figure précédente, grossie; *lk* chambre larvaire; *ng* tissu nourricier; *kr* tissu à cristaux d'oxalate de calcium; *ps* + *sg* tissu à parois minces rempli en partie de fécule, et correspondant au tissu à amidon primaire et secondaire de la galle du kollari; *gr* tissu cortical à parois épaisses; *nb* cicatrice de l'orifice de la loge; *gc* tissu à tannin de la cupule de la galle; *ep* épiderme avec la couche de poils à mucilage *cl*.

Fig. 14 (réduite). Aspect de trois galles du calicis, fixées non dans des cupules, mais sur les glands mêmes. Les galles de droite et en bas sont insérées non loin du sommet du gland, et sont restées petites par suite de cette position.

Pl. XVII.

Héliogravure de photographies d'après nature.

Fig. 1—10 (légèrement réduites). Stades du développement de la galle du calicis photographiés d'après des matériaux secs: 1, 2, 3 vers la mi-juillet; 4, 5, 6 au commencement d'août; 7 et 9 en septembre; 8 gland avec galle du calicis; 10 coupe d'une galle du calicis, montrant l'insertion ordinaire dans la cupule du gland, la galle interne et la cupule de la galle.

Fig. 11 (3). En *α*, galles du circulans mûres, non encore sorties, dans des bourgeons qui portent en même temps des châtons mâles.

Fig. 12 (4). Galles du circulans, déjà abandonnées, dans un bourgeon dormant.

Fig. 13 (4). Jeune galles du cerri, de mes cultures, sur des châtons mâles en train de s'ouvrir. A gauche le bourgeon du *Q. cerris* avec feuilles stipulaires longues, développées en écailles de bourgeon.

Pl. XVIII.

Héliogravure de photographies d'après nature.

Fig. 1 (10). *Cynips calicis.* L'annimal était encore en vie, et faisait vibrer l'antenne gauche, qui est par là trop épaisse.

Fig. 2 (10). Femelle de guêpe du cerri (*Andricus cerri*).

Fig. 3 (10). Femelle d'*Andricus circulans.*

Fig. 4 (10). Mâle 〃 〃 〃

Fig. 5 (7). Silhouette d'une guêpe du cerri en train de pondre, conservée dans l'alcool.

Fig. 6 (6). Photographie directe d'une guêpe du cerri en train de pondre,

d'après une préparation sèche. L'axe de l'inflorescence est collé au moyen d'un morceau de papier.

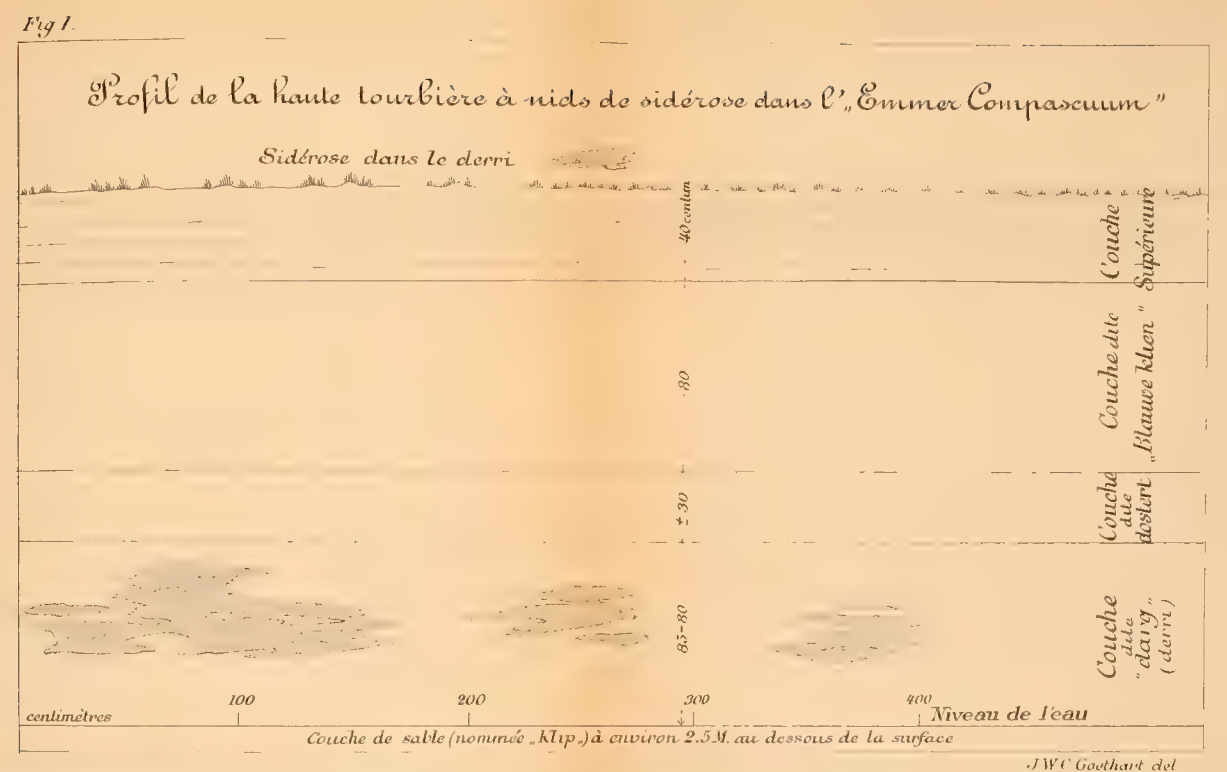
Fig. 7 (3). Rameau de *Quercus cerris* avec un groupe de galles de l'*Andricus burgundus*; d'après une préparation sèche de M. le professeur Wachtl.

Fig. 8 (10). Mâle (8*a*) et femelle (8*b*) d'*Andricus cerri*, conservés dans l'alcool.

Fig. 3.

Tourbières
de Weerdinger
Canal
Tourbiè
Roswi
Tourb
d'Er
Canal
To

Fig 1.



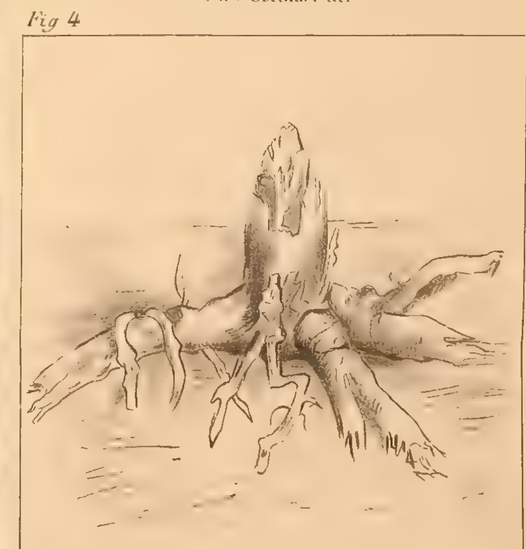
J.W.C Goethart del

Fig. 2. Un nid de sidérose à 1/10 environ de la grandeur naturelle



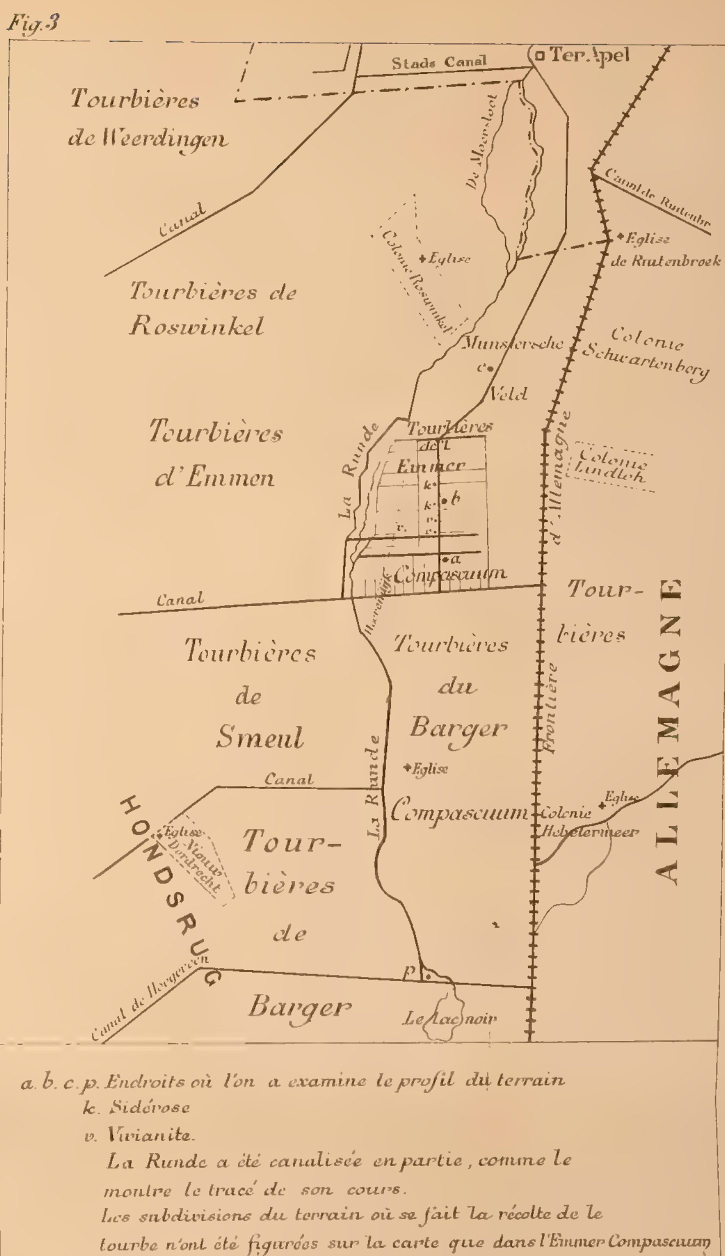
J.W.C Goethart del

Fig 4

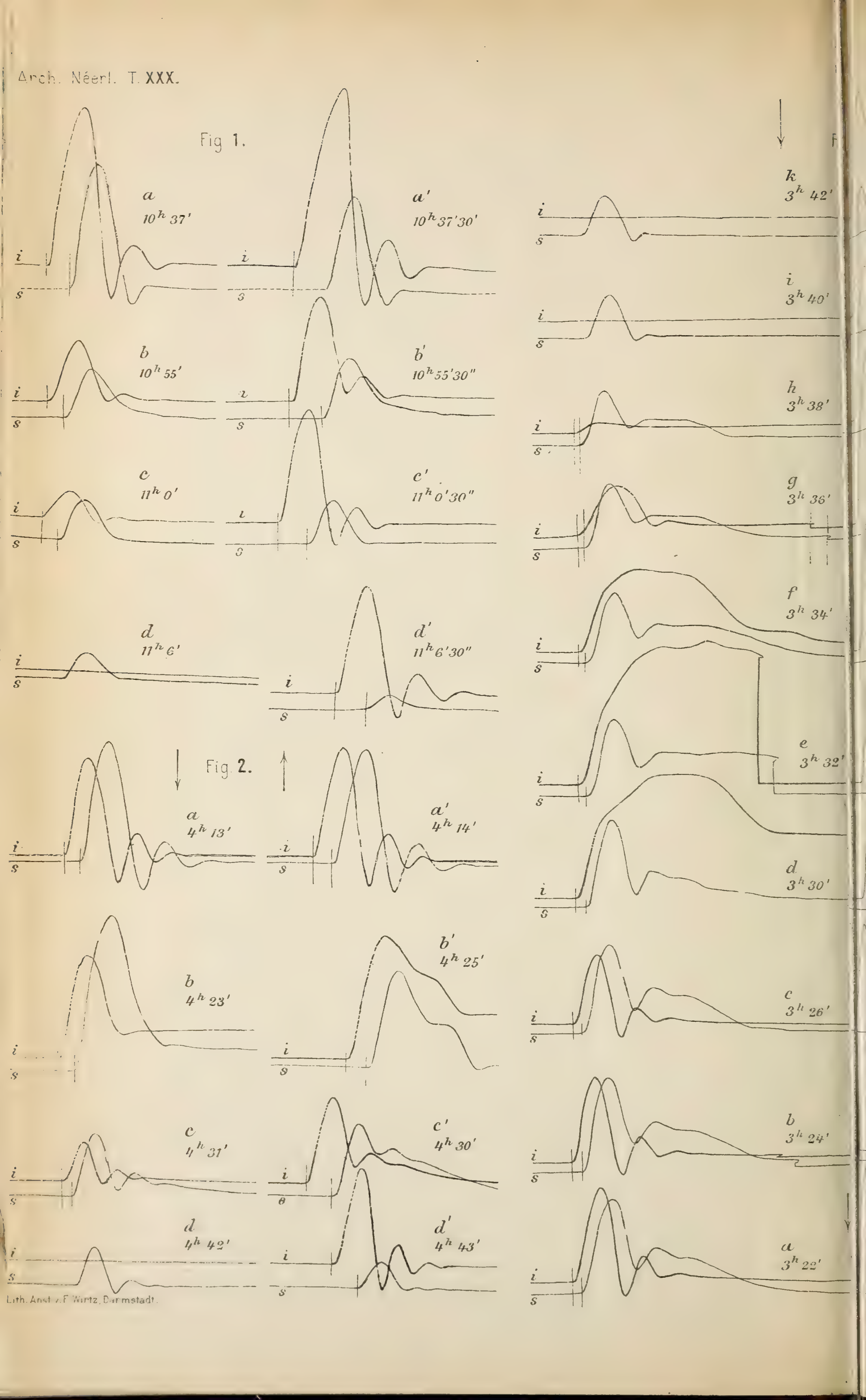


J.W.C. Goethart del.

Fig. 3



Lith. Emrik & Binger, Haarlem



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

Fig. 4.

k′ 3h 43′

i′ 3h 41′

h′ 3h 39′

g′ 3h 37′

f′ 3h 35′

e′ 3h 33′

d′ 3h 31′

c′ 3h 27′

b′ 3h 25′

a′ 3h 23′

a 10h 32′

a′ 10h 32′30″

b 10h 55′

b′ 10h 55′30″

c 11h 11′

c′ 11h 11′30″

d 11h 36′

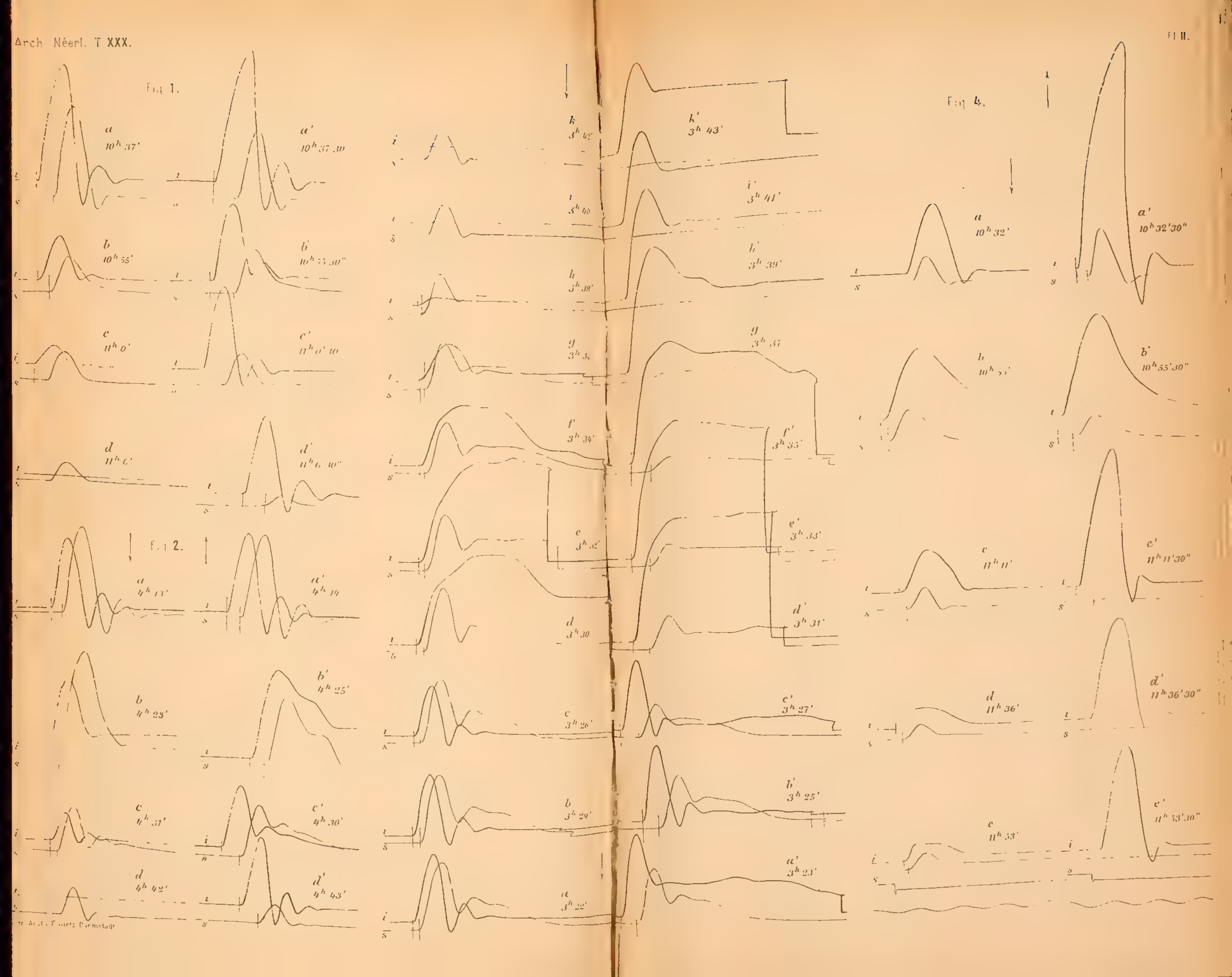
d′ 11h 36′30″

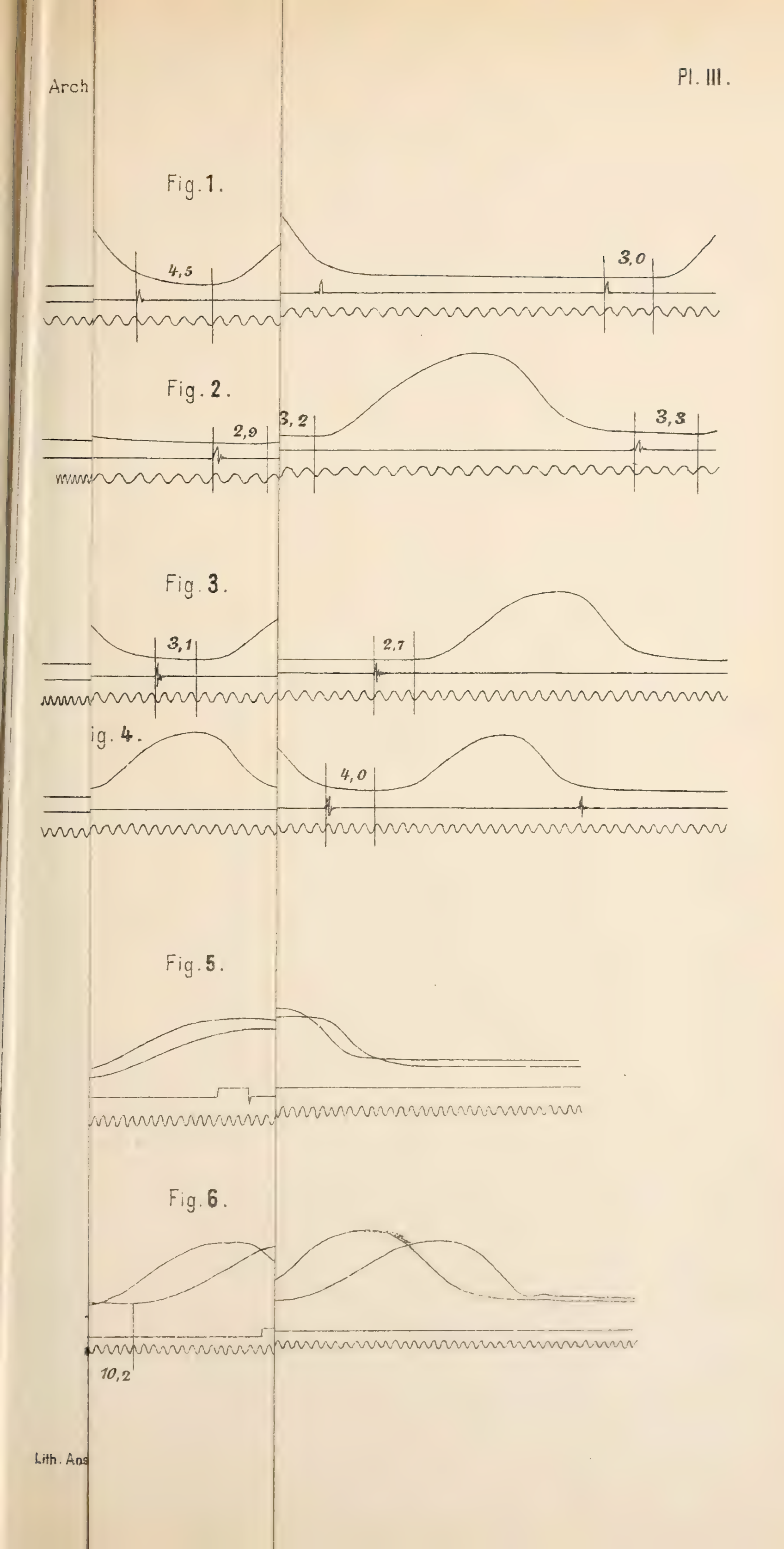
e 11h 53′
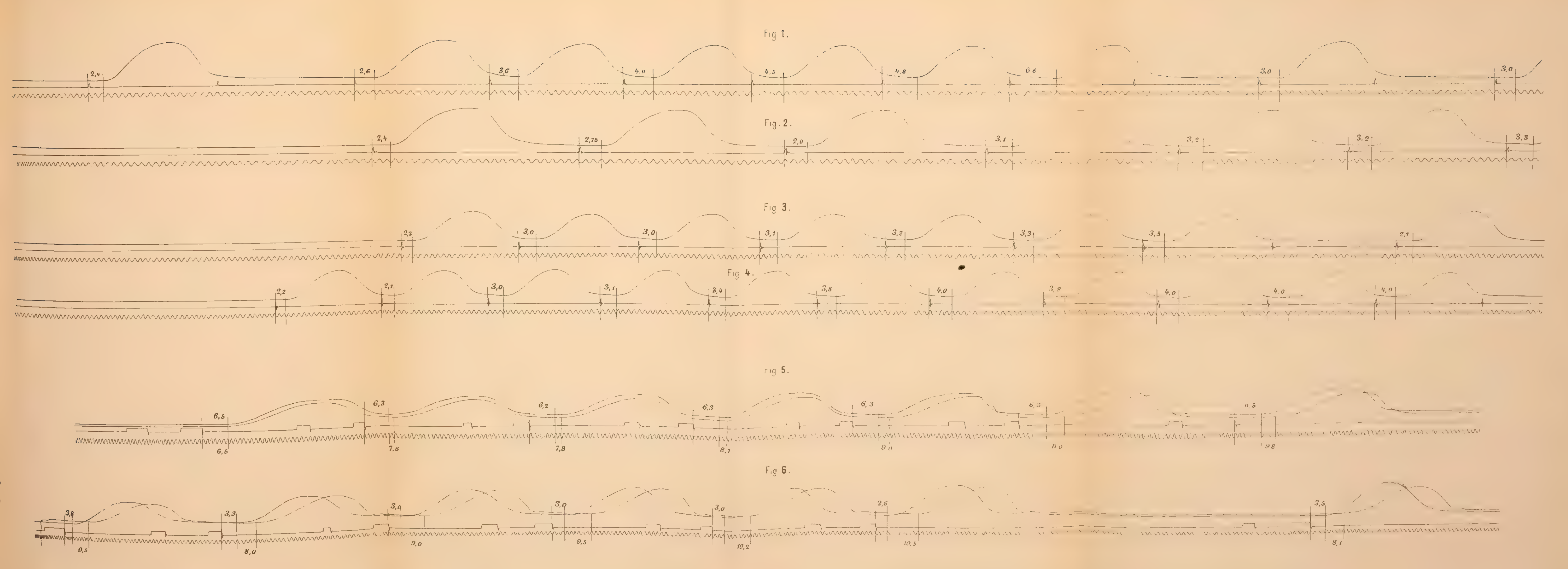
e′ 11h 53′30″

i

s


Fig. 1.
a
10h 37'
a'
10h 37' 30"
b
10h 55'
b'
10h 55' 30"
c
11h 0'
c'
11h 0' 30"
d
11h 6'
d'
11h 6' 30"
Fig. 2.
a
4h 13'
a'
4h 14'
b
4h 23'
b'
4h 25'
c
4h 31'
c'
4h 30'
d
4h 42'
d'
4h 43'
k
3h 42'
k'
3h 43'
i'
3h 41'
h
3h 38'
h'
3h 39'
g
g
3h 37
f'
3h 34'
f'
3h 35'
e
3h 32'
e'
3h 33'
d
3h 30
d'
3h 31'
c
3h 26'
c'
3h 27'
b
3h 24'
b'
3h 25'
a
3h 22'
a'
3h 23'
Fig. 4.
a
10h 32'
a'
10h 32' 30"
b'
10h 55' 30"
c
11h 11'
c'
11h 11' 30"
d
11h 36'
d'
11h 36' 30"
e
11h 53'
e'
11h 53' 30"


Fig. 1.
4,5
3,0
Fig. 2.
2,9
3,2
3,3
Fig. 3.
3,1
2,7
ig. 4.
4,0
Fig. 5.
Fig. 6.
10,2



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

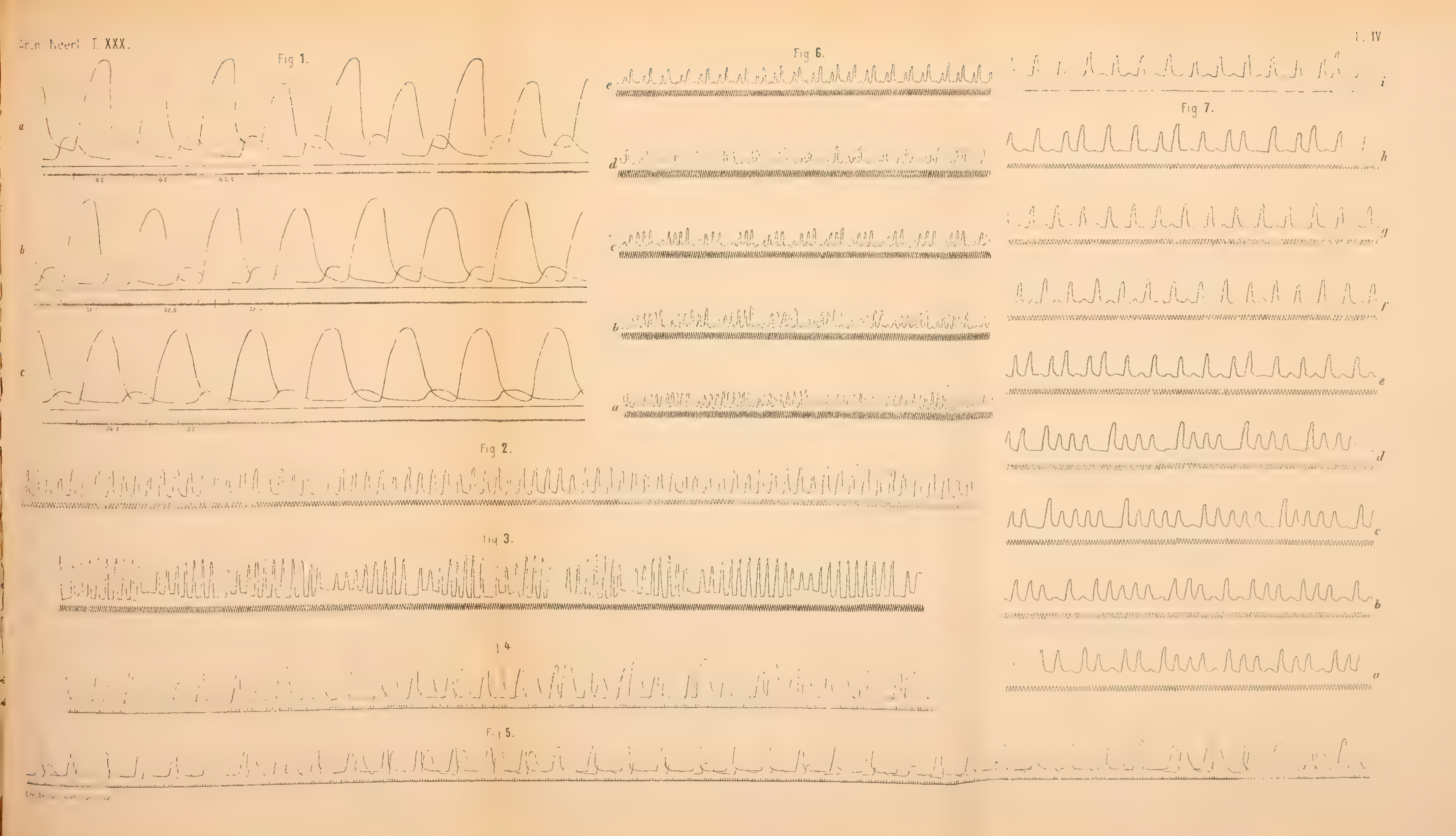
Arch

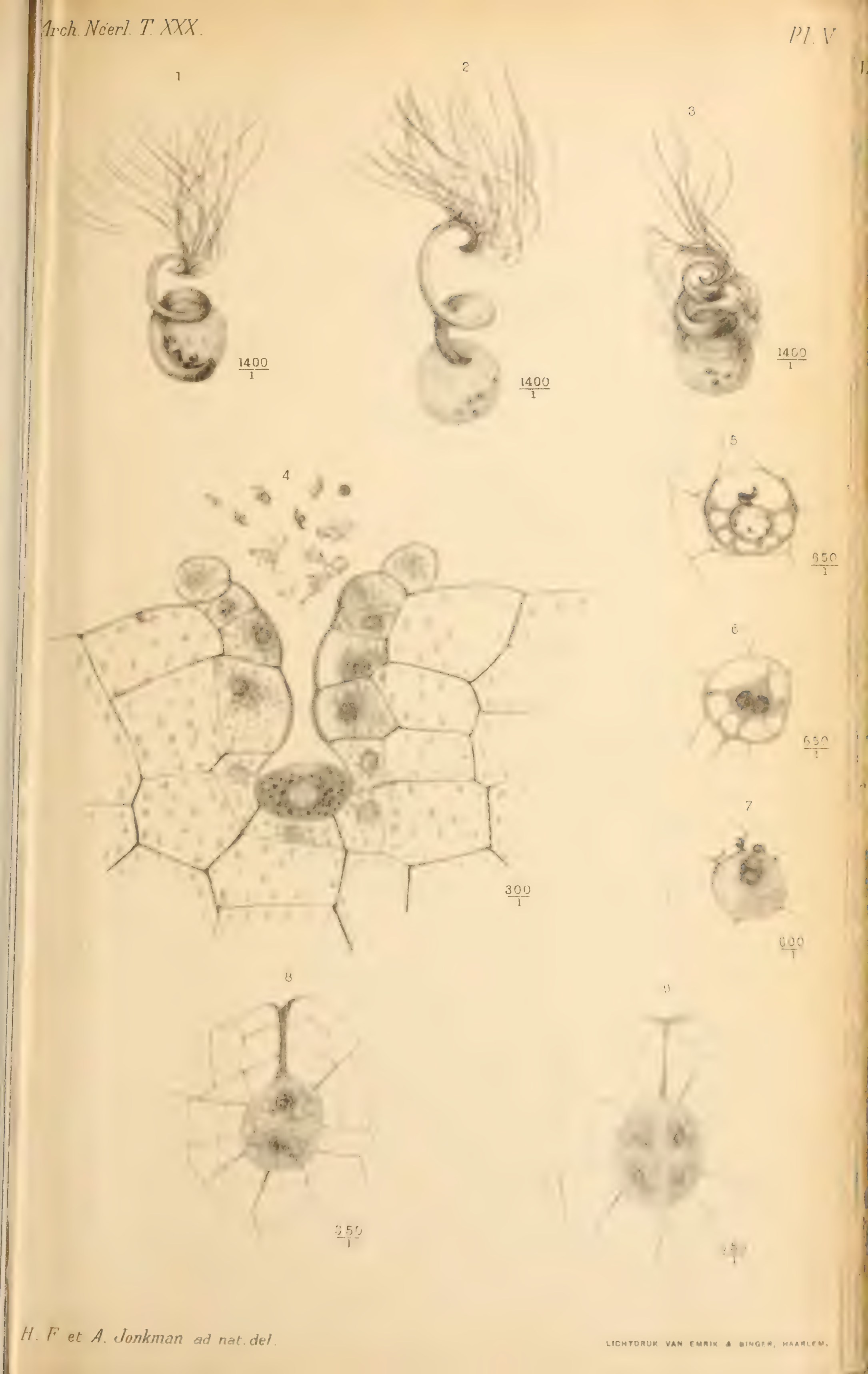
a

b

c

Lith. Anst v


Fig 1.
a
b
c
Fig 2.
Fig 3.
Fig 6.
e
d
c
b
a
Fig 7.
i
h
g
f
e
d
c
b
a



H. F et A. Jonkman ad nat. del.

LICHTDRUK VAN EMRIK & BINGER, HAARLEM.

10

c s

r p

11

t

m m

t $\frac{350}{1}$

12

t

m m

t $\frac{350}{1}$

13.

m

b b

m $\frac{300}{1}$

17

$\frac{100}{1}$

14

m

b b

m $\frac{300}{1}$

18

$\frac{100}{1}$

15

16

19

$\frac{350}{1}$

$\frac{350}{1}$

$\frac{1}{1}$

H. F. et A. Jonkman ad nat. del

LICHTDRUK VAN EMRIK & BINGER, HAARLEM.



H. F et A. Jonkman ad nat. del.

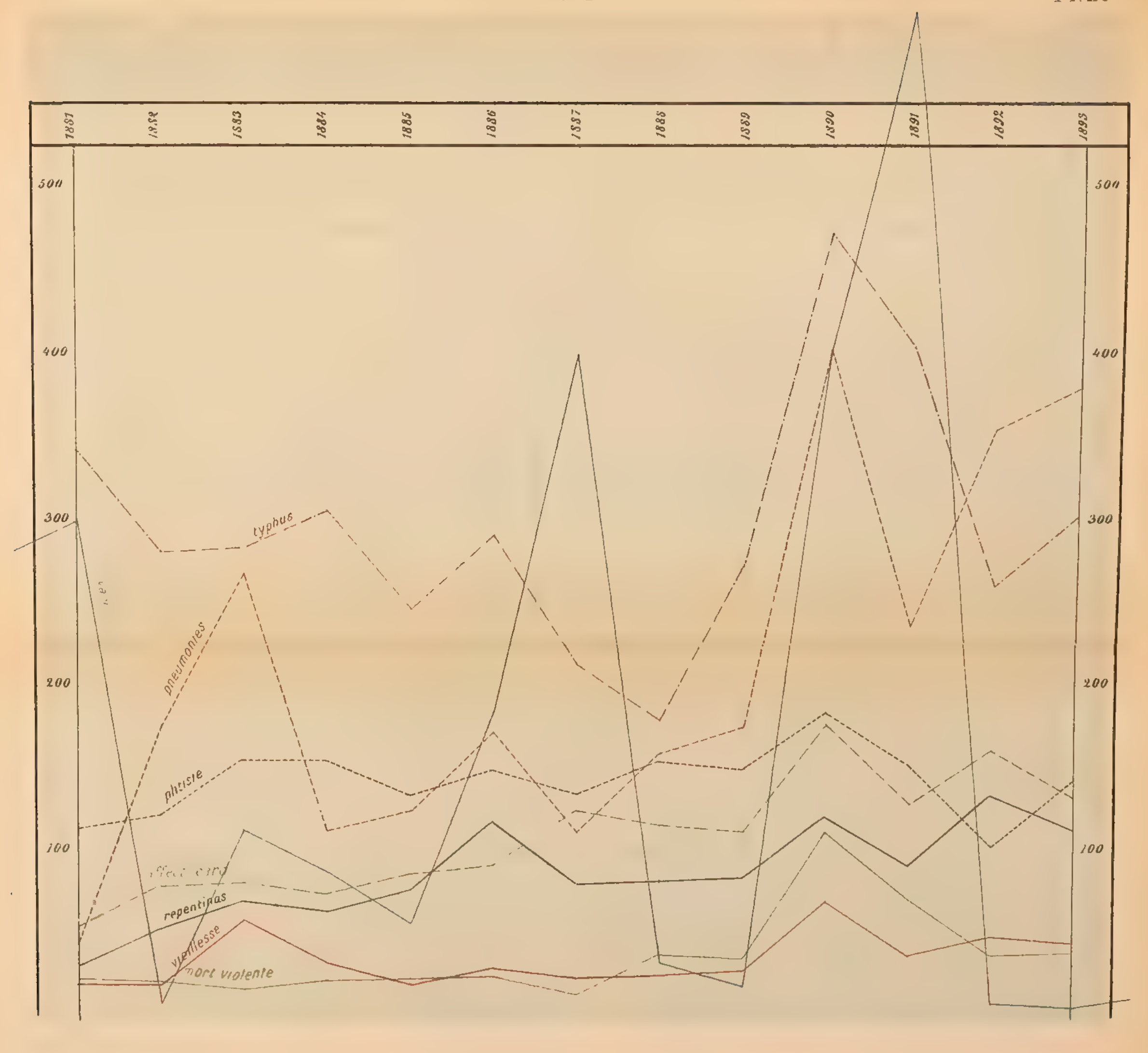
LICHTDRUK VAN EMRIK & BINGER, HAARLEM.

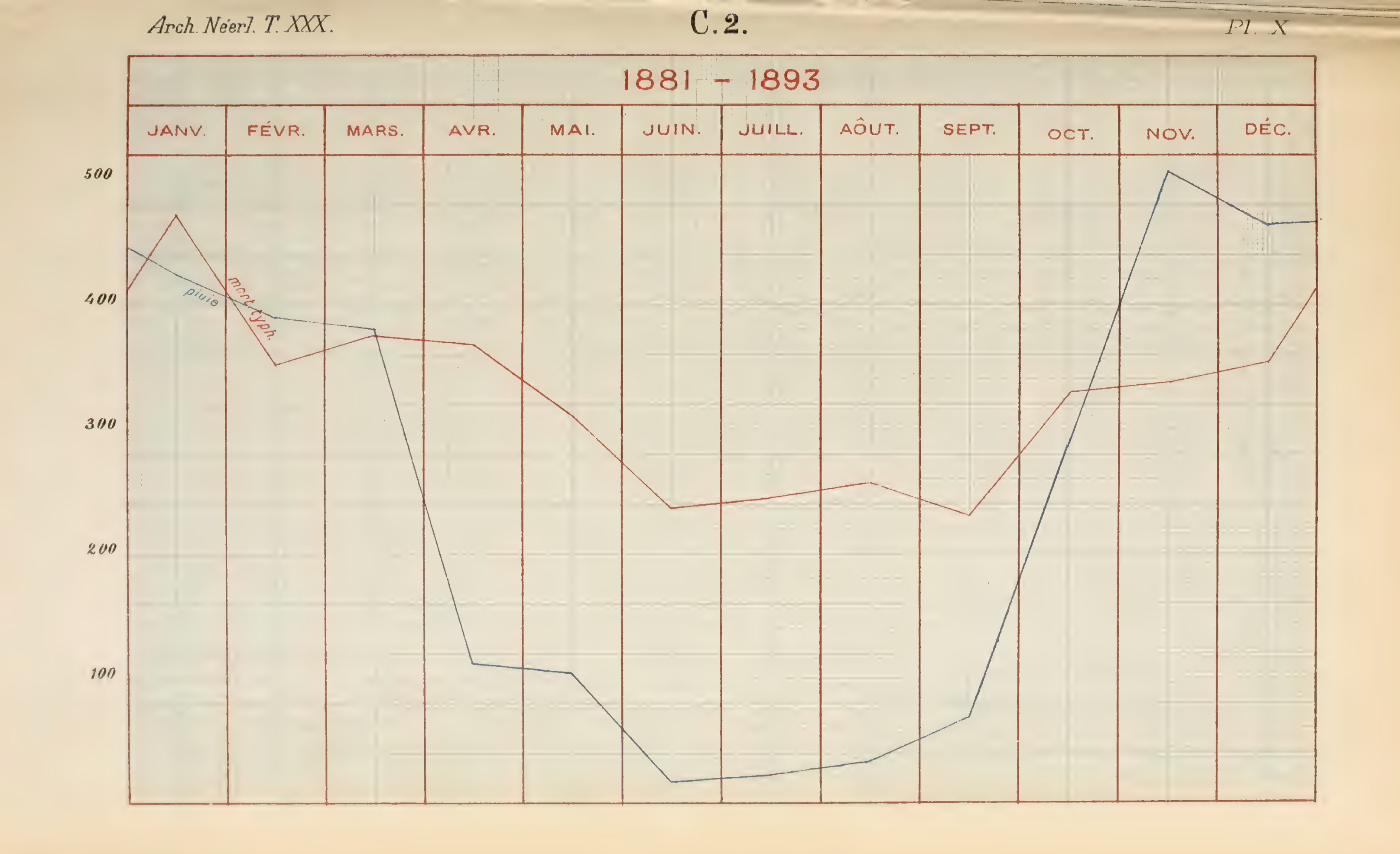


H. F. et A. Joukman ad nat. del

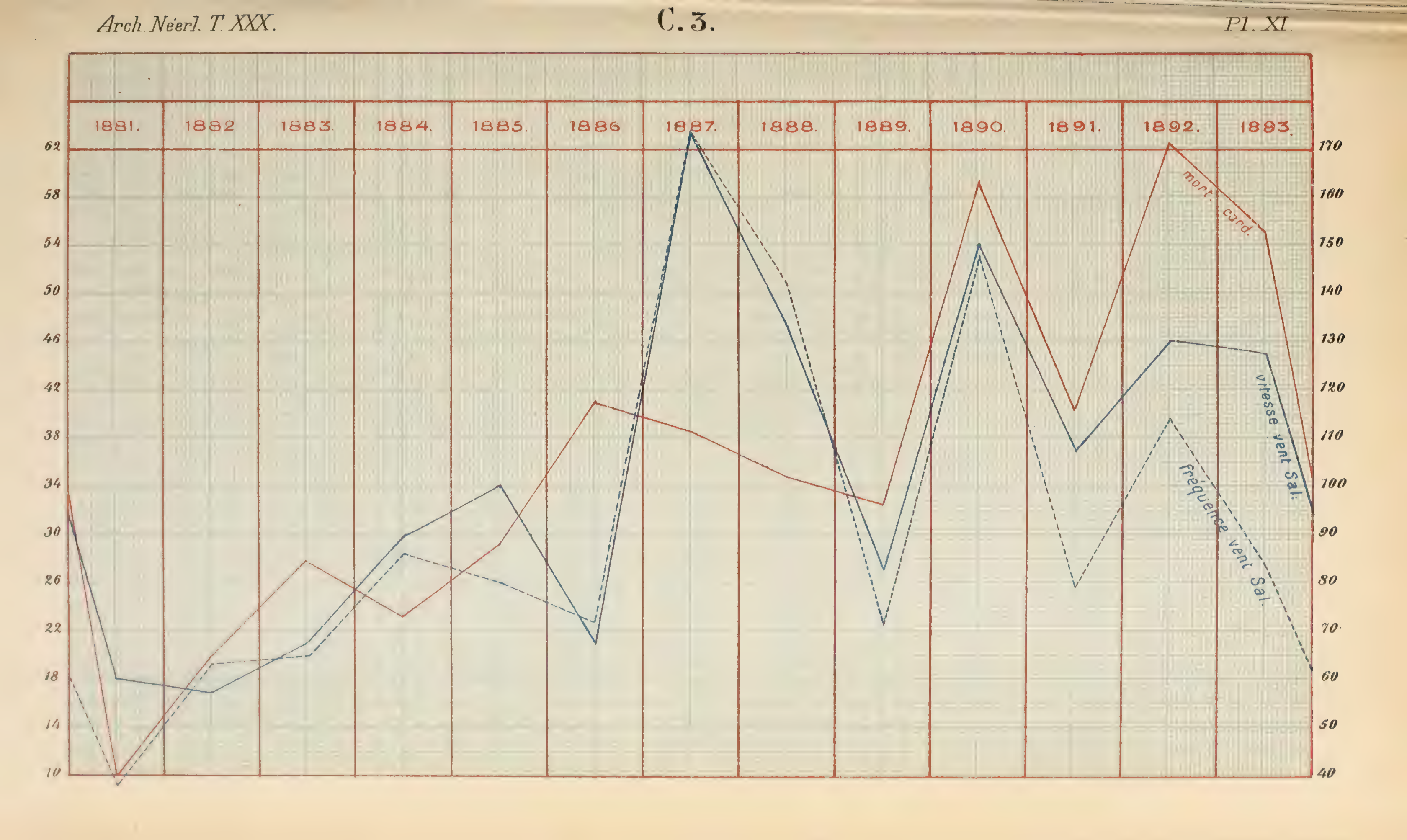
LICHTDRUK VAN EMRIK & BINGER, HAARLEM.

84
85
86
87
88
89
90
891
892
893


1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
500
400
300
200
100
typhus
pneumonies
phtisie
repentinas
vieillesse
mort violente

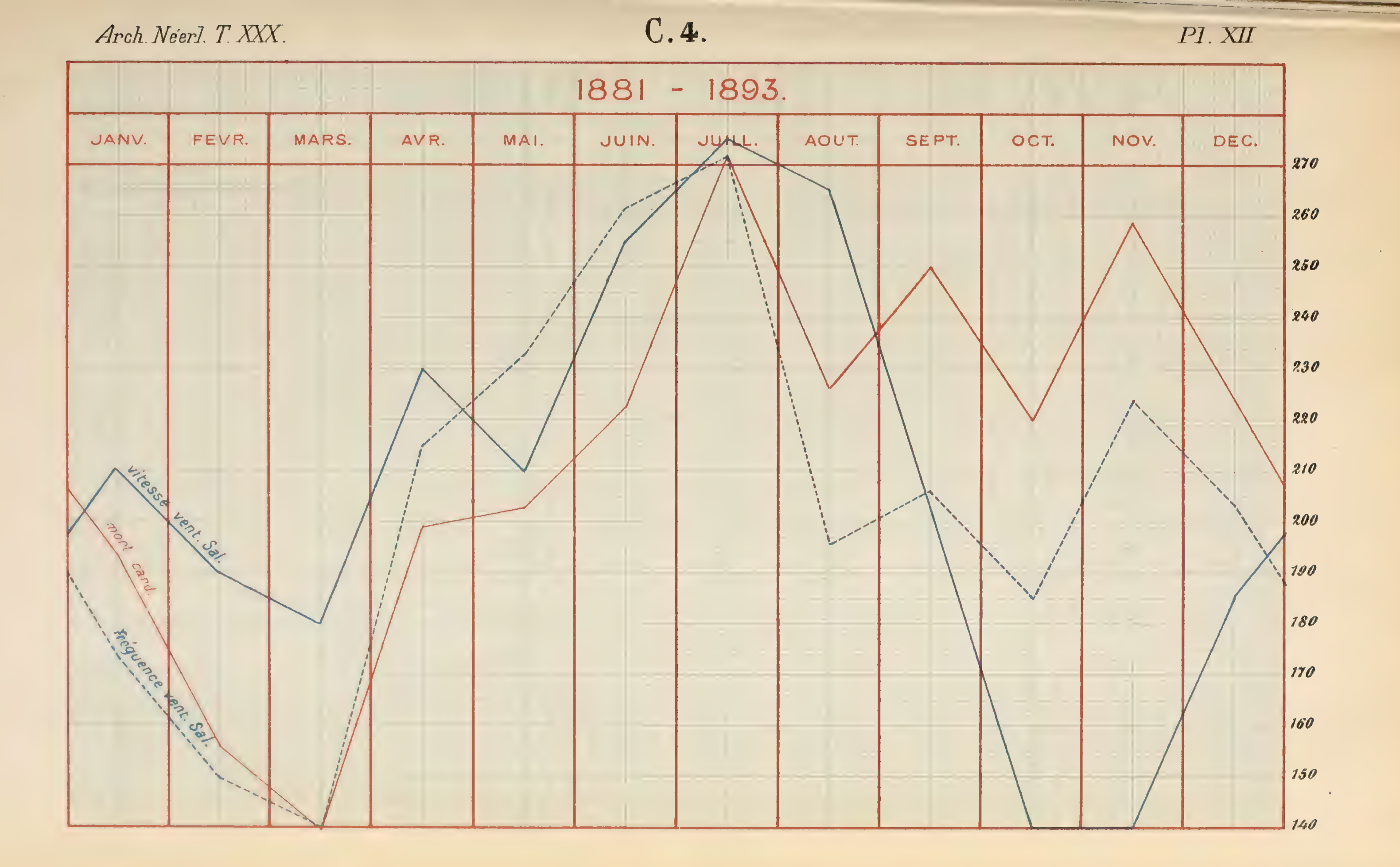

1881 – 1893
JANV.
FÉVR.
MARS.
AVR.
MAI.
JUIN.
JUILL.
AOÛT.
SEPT.
OCT.
NOV.
DÉC.
500
400
300
200
100
pluie
mort. typh.

C. 3.



1881.
1882.
1883.
1884.
1885.
1886
1887.
1888.
1889.
1890.
1891.
1892.
1883.
62
58
54
50
46
42
38
34
30
26
22
18
14
10
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
mort. card.
vitesse vent Sal.
fréquence vent Sal.

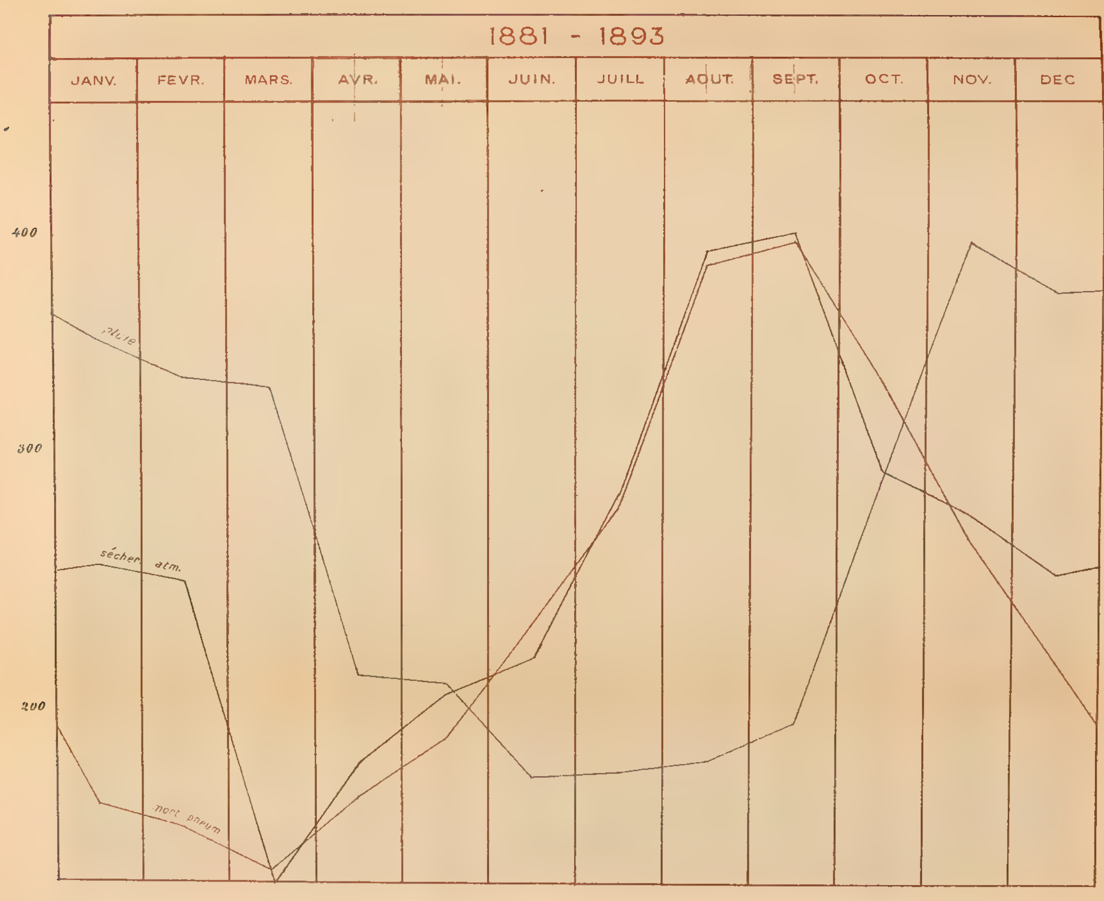
C. 4.

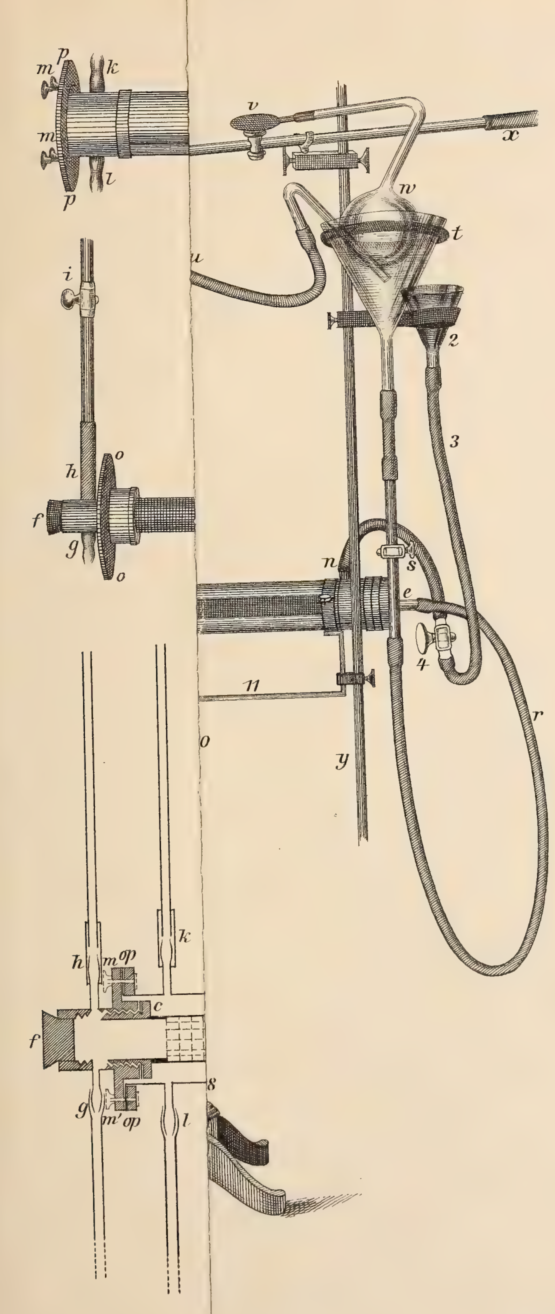


1881 - 1893.
JANV.
FEVR.
MARS.
AVR.
MAI.
JUIN.
JUILL.
AOUT.
SEPT.
OCT.
NOV.
DEC.
270
260
250
240
230
220
210
200
190
180
170
160
150
140
vitesse vent. Sal.
mort card.
fréquence vent. Sal.

C. 5.

1881 - 1893
JANV.
FEVR.
MARS.
AVR.
MAI.
JUIN.
JUILL.
AOUT.
SEPT.
OCT.
NOV.
DEC.
400
pluie


1881 - 1893
JANV.
FEVR.
MARS.
AVR.
MAI.
JUIN.
JUILL
AOUT.
SEPT.
OCT.
NOV.
DEC
400
300
200
pluie
sécher. atm.
mort pneum



H. J. Hamburger del.

Lith. Anst. v. E. A. Funke, Leipzig.

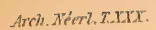


Fig 1.

Fig.3.

Fig.2

Fig.4.

Fig.5

Fig 6.

H J Hamburger del

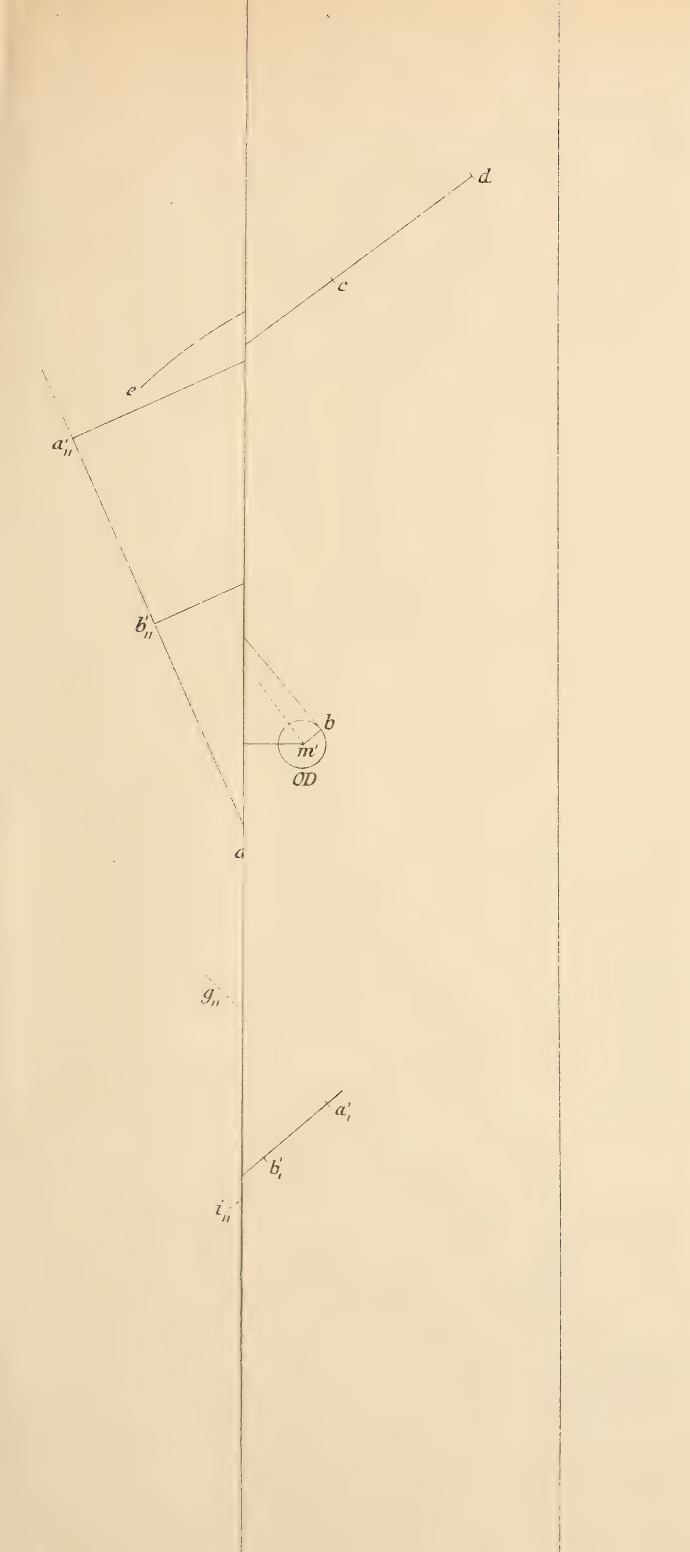

d
c
e
a'_{II}
b'_{II}
b
m'
OD
a
g_{II}
a'_{I}
b'_{I}
i_{II}

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3



M.W.Beijerinck del.

P.W.M.Trap impr.


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
a
a
12
13


8a
5
7
8b
4
2
3
6
1

TOME XXX. 1re Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1896.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

TOME XXX. 2me Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann et
J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1896.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

TOME XXX. 3me Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1896.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

TOME XXX. 4me Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES
EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
Secrétaire de la Société,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann et
J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1896

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

TOME XXX. 5me Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
Secrétaire de la Société,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1897

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

CINQUIÈME LIVRAISON

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections des tomes I à XX (années 1866—1886) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 80 florins (168 francs, 134 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DES HÉRITIERS LOOSJES.


SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01305 3152